



**Rita Alvarez Martins Bento**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e  
Bioquímica

## **Desenvolvimento de membranas catalíticas poliméricas para a metanólise de ácidos gordos**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia  
Química e Bioquímica

Orientador: Prof.Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL

Co-orientador: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Ana Maria Martelo Ramos

Arguente: Prof. Doutor José Eduardo dos Santos Félix Castanheiro

Vogais: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital

Doutora Maria Helena Freitas Casimiro



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Março 2013**



Copyright © Rita Alvarez Martins Bento, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## Agradecimentos

Ao Professor Doutor Joaquim Vital, um muito obrigado pela orientação neste trabalho. Pela disponibilidade, boa vontade e paciência para esclarecer todas as minhas dúvidas.

À Doutora Helena Casimiro, pela ajuda na caracterização das membranas e pelas sugestões dadas durante o decurso do trabalho experimental, o meu agradecimento.

À Professor Doutora Ana Maria Ramos, um obrigado pelo apoio e simpatia demonstrada.

À D. Maria da Palma e à Mafalda, um muito obrigado pela simpatia e colaboração.

Aos meus colegas de laboratório, especialmente, à Alexandra Silva e ao Ricardo Santos pela ajuda e pelos conselhos dados durante a elaboração da parte experimental deste trabalho.

Aos meus mais recentes colegas de laboratório, Cláudia e Bruno, um obrigado pelo apoio durante estas últimas semanas de trabalho.

A todos os meus amigos que conheci durante o meu percurso académico na FCT-UNL, um muito muito obrigado por todo o apoio e amizade.

À minha família por todo o apoio incondicional que me deram ao longo destes 24 anos de vida, o maior dos agradecimentos.

E por último, um agradecimento gigantesco ao meu namorado, Tiago Monteiro, pela paciência, incentivo, apoio e ajuda que me deu durante estes meses de trabalho. Sem ele, não teria sido possível terminar este trabalho a tempo. Obrigada por tudo.



## Resumo

Durante as últimas décadas, tem-se observado um aumento considerável no preço do petróleo. A procura por matérias-primas alternativas, que consigam ser economicamente vantajosas em comparação com as actuais, tem conduzido à aposta na produção de biodiesel. Uma das formas de produção de biodiesel consiste na metanólise de óleos vegetais, sendo desejável a utilização de óleos de baixa qualidade e não comestíveis, tais como os óleos de cozinha reciclados, permitindo assim valorizar resíduos orgânicos sem utilidade comercial. Contudo, estas matérias-primas encontram-se, geralmente, associadas a elevados teores de ácidos gordos livres (*Free Fatty Acid, FFA*), os quais podem originar a formação de sabões, aquando da reacção de transesterificação conduzida por catálise básica.

De modo a solucionar o problema, operações de purificação, tais como a destilação de vapor ou a extracção com soda cáustica, têm sido convencionalmente aplicadas. No entanto, apesar do preço baixo das matérias-primas utilizadas nestes processos, estas operações tornam-se bastante dispendiosas durante a produção de biodiesel, o qual não se torna competitivo, economicamente, em comparação com os combustíveis fósseis. Como alternativa tem sido proposta a metanólise dos FFA, por catálise ácida, previamente à reacção de transesterificação. Considerando as evidentes vantagens ambientais e económicas é desejável a utilização de catalisadores heterogéneos. A utilização de membranas catalíticas permite não só a imobilização dos catalisadores e a sua fácil separação da mistura reaccional, mas também a obtenção de conversões elevadas por pervaporação da água formada.

Este trabalho irá incidir na produção de membranas poliméricas catalíticas ácidas para a metanólise de ácidos gordos. Para tal, foram desenvolvidas membranas de Poli(álcool vinilílico), funcionalizadas com grupos sulfónicos. Estes grupos são introduzidos na forma de ácido sulfosuccínico e ácido sulfoacético. O primeiro funciona tanto como catalisador, quer como reticulante, enquanto o segundo apenas funciona como catalisador, sendo necessário utilizar um outro ácido, neste caso o ácido succínico, para permitir espaçamentos entre as cadeias poliméricas.

Foram ainda desenvolvidas membranas poliméricas compósitas, de modo a testar a afinidade de heteropoliácidos com membranas de PVA, em reacções de esterificação. Para tal, utilizou-se ácido fosfotúngstico como catalisador, sem qualquer reticulante. Contudo, observou-se perda de actividade catalítica nestas condições. Tendo em conta os resultados obtidos, decidiu-se repetir o processo adicionando-se glutaraldeído, de modo a garantir a reticulação da membrana e impedir que o ácido seja lixiviado para a solução.

Foram ainda desenvolvidas e testadas membranas compósitas consistindo em resina DOWEX dispersa em matrizes de PVA.

As membranas poliméricas foram caracterizadas com recurso a ensaios de inchamento, estudo dos ângulos de contacto, espessura das membranas, titulações ácido-base, espectroscopia de infra-vermelho (FTIR), e para o caso da membrana ancorada com resina DOWEX, microscopia electrónica de varrimento (SEM).

Estes catalisadores foram testados na reacção de esterificação do ácido láurico com o metanol, em reactor *Batch*, de forma a se estudar os efeitos da reticulação, carga de catalisador e efeito da hidrofília/hidrofobia. Utilizou-se a modelação cinética, nos resultados com melhores actividades cinéticas, por forma a se tentar compreender os efeitos destas características da membrana nas propriedades de sorção e transporte nas membranas.

Palavras-chave: Biodiesel, esterificação, grupos sulfónicos, heteropoliácidos, catalisadores ácidos, membranas poliméricas homogéneas, membranas poliméricas compósitas





## Abstract

During the last decades, a considerable increase in the price of crude oil has been observed. The search for alternative raw materials, that can be economically viable in comparison with the current alternatives, has led to an investment in the production of biodiesel. One possibility for the production of biodiesel is through the methanolysis of vegetable oils, desirably low quality, non-eatable oils, such as recycled cooking oils, allowing the valorization of organic waste without commercial utility. However, these raw materials are found, usually, associated to high rates of free fatty acids, FFA, which can lead to the formation of soaps, during the transesterification reaction under basic catalysis.

In order to solve the problem, purification procedures, such as vapor distillation, or caustic soda extraction, have been broadly applied. However, despite the low price of raw materials used in this processes, this procedures become very expensive during the biodiesel production, which isn't economically competitive with the fossil fuels. As an alternative, it has been proposed a methanolysis of FFA, under acid catalysis, previously to the transesterification reaction. Considering the evident environmental and economic advantages, its desirable the use of heterogeneous catalysts. The use of catalytic membranes allows not only the immobilization of the catalysts and its easy removal from the reaction mixture, but also the achievement of high conversions by pervaporation of the water formed during the reaction.

This work will focus in the production of acid polymeric catalytic membranes for the methanolysis of FFA. For that, membranes of poly(vinyl alcohol), PVA, and functionalized with sulfonic groups have been developed. These groups were introduced in the form of sulfosuccinic acid and sulfoacetic acid. The first one acts not only as a catalyst, but also as a crosslinking agent, whilst the second only acts as a catalyst, being necessary the use of another acid, in this case succinic acid, to allow the spacing between the polymeric chains.

Composite polymeric membranes were also developed, in order to test the affinity of heteropolyacids with PVA membranes, in esterification reactions. For such, fosfotungstic acid was used as a catalyst, without any crosslinking agent. However, it was observed some loss of catalytic activity in these conditions. Therefore, considering these results, it was decided to repeat the process, adding glutaraldehyde to ensure the crosslinking of the membrane and to prevent the acid lixiviation to the solution.

Composite membranes, consisting in DOWEX resin dispersed in the PVA matrix were also developed and tested.

The polymeric membranes were characterized by swelling, contact angles and membrane thickness measurements, as well as by acid base titration, FTIR, and for the membranes with DOWEX resin, SEM.

These catalysts were tested in the esterification reaction of lauric acid with methanol, in batch reactor, in order to study the crosslinking effects, catalyst load and the hidrofílic/hidrofóbic effects. Kinetic modeling was used in the results with better catalytic activity, in order to understand the effects of these membrane characteristics in the sorption and transport properties.

**Keywords:** biodiesel, esterification, sulfonic groups, heteropolyacids, acid catalysts, homogeneous polymeric membranes, composite polymeric membranes.



## Índice

Agradecimentos .....	i
Resumo.....	iii
Abstract .....	v
Índice .....	vii
Abreviaturas .....	xiii
1. Introdução .....	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. A Produção de Biocombustíveis.....	1
1.3. Esterificação de ácidos gordos livres.....	3
1.4. Pervaporação com membranas catalíticas .....	4
1.5. Materiais poliméricos para suporte de catalisadores ácidos.....	5
1.6. Definição de Objectivos.....	6
2. Membranas poliméricas homogéneas.....	7
2.1. Materiais e Métodos .....	7
2.1.1. Reagentes utilizados.....	7
2.1.2. Síntese das membranas poliméricas homogéneas .....	7
2.1.3. Caracterização dos catalisadores .....	8
2.1.4. Ensaio Catalítico .....	10
2.2. Resultados e Discussão .....	12
2.2.1. Preparação dos catalisadores.....	12
2.2.2. Caracterização dos catalisadores .....	14
2.2.3. Testes Catalíticos.....	17
2.3. Conclusões.....	29
3. Membranas Poliméricas Compósitas .....	31
3.1. Materiais e Métodos .....	31
3.1.1. Reagentes utilizados.....	31
3.1.2. Síntese das membranas poliméricas compósitas.....	31
3.1.3. Caracterização dos catalisadores .....	32
3.2. Resultados e Discussão .....	33
3.2.1. Preparação dos catalisadores.....	33
3.2.2. Caracterização dos catalisadores .....	34

3.2.3.	Testes Catalíticos.....	37
3.3.	Matrizes de PVA carregadas com Resina DOWEX e reticuladas por irradiação $\gamma$ .....	41
3.3.1.	Materiais e Métodos .....	41
3.3.2.	Resultados e Discussão .....	42
3.5.	Conclusões.....	47
4.	Conclusões Gerais .....	48
5.	Bibliografia .....	50
6.	Anexos.....	52
6.1.	Anexo A – Curvas Cinéticas .....	52
	Anexo A.1 – PVASS01 .....	52
	Anexo A.2 – PVASS02 .....	53
	Anexo A.3 – PVASS03 .....	54
	Anexo A.4 – PVASS04 .....	55
	Anexo A.5 – PVASS05 .....	56
	Anexo A.6 – PVASS10 .....	57
	Anexo A.7 – PVASS15 .....	58
	Anexo A.8 – PVA5S15SA.....	59
	Anexo A.9 – PVA5S20SA.....	60
	Anexo A.10 – PVA5S25SA.....	61
	Anexo A.11 – PVAFT05 .....	62
	Anexo A.12 – PVAFT10 .....	63
	Anexo A.13 – PVAFT15 .....	64
	Anexo A.14 – PVAFT20 .....	65
	Anexo A.15 – PVA20FT15G .....	66
	Anexo A.16 – PVA20FT20G .....	67
	Anexo A.17 – PVA20FT25G .....	68
6.2.	Anexo B – Espectro Ácido succínico .....	69
6.3.	Anexo C – Modelação Cinética.....	70
6.4.	Anexo D – Programa MATLAB™ utilizado na modelação cinética em reacções com ácido sulfosuccínico .....	74
6.5.	Anexo E – Cálculos Auxiliares .....	76
	Anexo E.1 – Determinação constantes de sorção.....	76
	Anexo E.2 – Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções .....	77
	Anexo E.3 – Determinação dos centros ácidos nas membranas frescas .....	79

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Reacção geral de transesterificação.....	3
Figura 2.1 - Montagem experimental. A - Motor de agitação; B - Banho termostatzado; C - Camisa reactor; D - Coluna de arrefecimento; E - Sonda; F - Reactor. ....	11
Figura 2.2 - Reticulação de PVA com ácido sulfosuccínico.....	12
Figura 2.3 - Membranas PVASS5 e PVASS15, respectivamente, antes do vácuo. ....	12
Figura 2.4 - Possível mecanismo reaccional entre o PVA e ASA e AS. ....	13
Figura 2.5 - Aspecto das membranas PVA5S15SA, PVA5S20SA, PVA5S20SA, respectivamente, após vácuo e lavagem. ....	13
Figura 2.6 - Espectros de FTIR para as membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico a diferentes percentagens de reticulação. ....	16
Figura 2.7 - Espectros de FTIR para as membranas funcionalizadas com ácido sulfoacetico reticuladas com 5% de ácido succínico a diferentes carga de catalisador.....	17
Figura 2.8 - a) Actividade catalítica para membranas catalisadas com ASS. b) Actividade catalítica em pormenor das membranas com menor reticulação.....	18
Figura 2.9 - Actividade catalítica para membranas carregadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico.....	19
Figura 2.10 - Actividade catalítica para membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico (1%, 2%, 3% e 4%) e suas reutilizações. ....	20
Figura 2.11 - Actividade catalítica para as reutilizações das membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico (5%, 10% e 15%). ....	20
Figura 2.12 - Esquema reaccional para a transesterificação do metanol com o ASS ligado ao PVA. ....	21
Figura 2.13 - Actividade catalítica para membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico e suas reutilizações.....	21
Figura 2.14 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada ao longo do tempo. .....	25
Figura 2.15 – Esterificação do ácido láurico catalisada pelas membranas de PVA reticuladas com ácido sulfosuccínico (PVASSxx). Efeito da reticulação na difusividade inicial.....	26
Figura 2.16 - Variação do parâmetro $\alpha$ com a reticulação.....	27
Figura 2.17 - Variação do parâmetro $\beta$ com a reticulação.....	28
Figura 2.18 - Variação do parâmetro $\gamma$ com a reticulação.....	28
Figura 3.1 - Aspecto das membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico após vácuo e lavagem. ....	33
Figura 3.2 - Aspecto das membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico e reticuladas com glutaraldeído, após vácuo. ....	34
Figura 3.3 - Espectros de FTIR para as membranas funcionalizadas com 20% de AFT reticuladas com diferentes percentagens de reticulação.....	36
Figura 3.4 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de reticulação. 15G e 25G correspondem às amostras de membranas com 15% e 25% de reticulação, respectivamente.....	37

Figura 3.5 - Resultados da actividade catalítica para membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico não reticuladas.....	38
Figura 3.6 - Resultados da actividade catalítica para as membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico e reticuladas com glutaraldeído.....	38
Figura 3.7 – Efeito da carga de catalisador na actividade catalítica. ....	39
Figura 3.8 - Actividade catalítica para as membranas funcionalizadas com AFT e reticuladas com glutaraldeído. ....	40
Figura 3.9 – a) Espectro de FTIR da membrana de PVA irradiada sem resina, reticulada com 10% da quantidade inicial de AS. b) Espectro de FTIR da membrana de PVA irradiada sem resina, reticulada com 10% da quantidade inicial de AA. ....	42
Figura 3.10 - Rácios de absorvância para as membranas de PVA reticuladas com AS. Efeito da quantidade inicial de agente reticulante adicionado e da dose de radiação. ....	43
Figura 3.11 - Rácios de absorvância para as membranas de PVA reticuladas com AA. Efeito da quantidade inicial de agente reticulante adicionado e da dose de radiação. ....	44
Figura 3.12 - Imagens da secção das membranas catalíticas de PVA reticuladas com 10% de AS e AA e diferentes doses de radiação. a) 5kGy; b) 5kGy; c) 5kGy; d) 5kGy; e) 13Gy; f) 13kGy.i) camada catalítica; ii) camada separativa. ....	45
Figura 3.13 - Esterificação do ácido láurico em resina D50W8 e em resina D50W8 suportada em diferentes membranas de PVA. ....	46
Figura 6.1 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS01. ....	52
Figura 6.2 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS02. ....	53
Figura 6.3 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS03. ....	54
Figura 6.4 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS04. ....	55
Figura 6.5 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS05. ....	56
Figura 6.6 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS10. ....	57
Figura 6.7 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS15. ....	58
Figura 6.8 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S15SA. ....	59
Figura 6.9 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S20SA. ....	60
Figura 6.10 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S25SA. ....	61
Figura 6.11 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT05. ....	62
Figura 6.12 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT10. ....	63
Figura 6.13 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT15. ....	64
Figura 6.14 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT20. ....	65
Figura 6.15 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT15G. ....	66
Figura 6.16 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT20G. ....	67
Figura 6.17 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT25G. ....	68
Figura 6.18 - Espectro de FTIR para ácido succínico. ....	69

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese das membranas e na reacção de esterificação. ....	7
Tabela 2.2 - Quantidade de reticulante utilizado para as diferentes percentagens de reticulação.....	8
Tabela 2.3 - Quantidades de reticulante e carga de catalisador utilizadas para as diferentes percentagens de reticulação/carga de catalisador. ....	8
Tabela 2.4 – Resultado das caracterizações para as membranas poliméricas homogéneas.....	14
Tabela 2.5 - Parâmetros não ajustáveis do modelo. ....	24
Tabela 3.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese das membranas compósitas e na reacção de esterificação. ....	31
Tabela 3.2 - Quantidade de ácido utilizado para as diferentes cargas de catalisador.....	32
Tabela 3.3 - Quantidade de reticulante e carga de catalisador utilizado para a síntese das membranas. ....	32
Tabela 3.4 - Espessura das membranas, swelling e centros ácidos. ....	34
Tabela 3.5 - Reagentes utilizados na produção e reacção das membranas. ....	41
Tabela 6.1 - Determinação da concentração de metanol na membrana. ....	76
Tabela 6.2 - Determinação da concentração de ácido láurico na membrana. ....	76
Tabela 6.3 - Constantes de sorção para Metanol e ácido láurico. ....	76
Tabela 6.4 - Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções (parte 1).....	77
Tabela 6.5 - Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções (parte 2).....	78
Tabela 6.6 - Determinação de centros ácidos nas membranas frescas. ....	79





## Abreviaturas

Sigla	Significado
PVA	Poli(álcool álcoolvinílico)
GC	Cromatografia gasosa
ASS	Ácido sulfosuccínico
ASA	Ácido sulfoacético
AS	Ácido succínico
AFT	Ácido fosfotúngstico
FTIR	Espectroscopia de Infravermelhos por Transformadas de Fourier
SEM	Microscopia Electrónica de Varrimento
AL	Ácido láurico
FFA	<i>Free Fatty Acids</i>



# 1. Introdução

## 1.1. Enquadramento

Durantes as últimas décadas, o preço do petróleo tem aumentado consideravelmente pelo que a procura por matérias-primas para a produção de biocombustíveis, que não sejam concorrentes com a alimentação humana, tem levado a um aumento na procura de óleos de baixa qualidade e não comestíveis, tais como os óleos de cozinha reciclados. Contudo, estas matérias-primas estão, geralmente, associadas a elevados teores de ácidos gordos livres (FFA). Estes FFA, quando presentes nas misturas reaccionais, durante a transesterificação, levam a que surjam diversos problemas, geralmente associados à formação de sabões. As soluções mais convencionais são operações de purificação, tal como a destilação de vapor, ou a extracção com soda cáustica. No entanto, apesar do preço baixo das matérias-primas utilizadas nestes processos, estas operações tornam bastante cara a produção de biodiesel, o qual não se torna competitivo com os combustíveis fósseis.

Neste trabalho, serão desenvolvidas membranas catalíticas poliméricas ácidas, as quais serão testadas na reacção de esterificação do ácido láurico com metanol.

## 1.2. A Produção de Biocombustíveis

Durante as últimas décadas, o aumento da industrialização tem levado a um maior uso de combustíveis fósseis. Hoje em dia, esses combustíveis são utilizados em cerca de 80% da energia consumida no mundo inteiro, em que 58% destina-se somente ao sector de transportes [1]. As fontes de combustível fóssil não são renováveis, pelo que a sua escassez conduz naturalmente a uma diminuição da oferta, e por conseguinte, a um aumento do seu preço. Este aumento afecta directamente a actividade global económica, levando a um aumento de preços generalizado em todos os produtos. O esgotamento progressivo dos combustíveis fósseis convencionais, aliado ao aumento do consumo de energia e às emissões de gases de efeito de estufa, como consequência da utilização destes materiais, tem levado à procura de novas formas de energias que sejam renováveis, sustentáveis, eficientes, de baixo custo e que emitam menos gases de estufa para a atmosfera [1, 2]. O desenvolvimento de tecnologias viáveis à rentabilização de biocombustíveis, tal como o biodiesel, tem portanto recebido bastante interesse, procurando-se tornar este produto economicamente viável.

Curiosamente, o tema dos biocombustíveis já está presente na nossa história há tanto tempo quanto os automóveis. No início do século XX, Henry Ford considerou utilizar etanol como combustível para o seu carro *Ford Model Ts* [3], e Rudolph Diesel testou óleos vegetais como combustível para os seus motores. Entre 1930 e 1940, os óleos vegetais eram utilizados como combustível mas apenas para ocasiões de emergência [4].

Durante décadas, tem-se desenvolvido inúmeras pesquisas e métodos para melhorar o funcionamento dos motores a diesel. Tem-se pretendido reduzir a taxa de emissões de CO<sub>2</sub>

para a atmosfera e obter um combustível cuja produção não seja tão dispendiosa quanto o petróleo. Durante anos, pelo facto de o petróleo bruto se encontrar com um preço relativamente acessível, não se deram grandes desenvolvimentos, no que diz respeito à produção de combustíveis mais ecológicos. Contudo, desde 1970 que as pesquisas direccionadas para a produção de biocombustíveis têm aumentado com especial ênfase para o desenvolvimento de um combustível que fosse renovável, económico e que emitisse menos CO<sub>2</sub> [5].

O biodiesel é produzido a partir de fontes biológicas renováveis, tais como óleos vegetais e gordura animal [4, 5]. Trata-se de um combustível alternativo para motores a diesel que consiste em monoésteres de ácidos gordos [5, 6]. Em comparação com o diesel existente no mercado, o biodiesel tem baixas emissões de monóxido de carbono para a atmosfera, e se utilizado em grande escala, poderá promover a plantação de culturas para serem usadas como matéria-prima. Tal resultaria numa maior taxa de dióxido de carbono a ser reciclado por fotossíntese, minimizando assim o impacto dos gases de efeito de estufa [7].

Os biocombustíveis podem ser classificados em primários e secundários. Os biocombustíveis primários são aqueles usados de uma forma não processada, seja para aquecimento ou produção de electricidade. Os biocombustíveis secundários são produzidos por processamento de biomassa (etanol, biodiesel, etc), que podem ser usados em veículos ou em processos industriais. Estes últimos biocombustíveis podem ser divididos em biocombustíveis de primeira, segunda e terceira geração, consoante a matéria-prima e a tecnologia utilizada na sua produção [1].

Grande parte do biodiesel utilizado actualmente utiliza óleo de soja, metanol e um catalisador alcalino na sua produção. No entanto, o elevado custo do óleo de soja, por se tratar de um produto comestível, torna a sua utilização na produção de biodiesel complicada. Contudo, existem diversos óleos e gorduras de baixo custo que podem ser utilizados na produção de biodiesel. Por outro lado, o problema associado ao uso destes óleos e gorduras reside no facto de estes conterem elevadas quantidades de FFA [5].

O biodiesel pode ser sintetizado por transesterificação de óleos com álcoois leves, ou por esterificação de ácidos gordos presentes em gorduras animais, com metanol sobre catalisadores ácidos [8]. A reacção de transesterificação consiste na formação de ésteres de ácidos gordos a partir de triglicéridos, na presença de um álcool, tal como metanol ou etanol, e um catalisador, ácido ou básico, originando glicerol como subproduto [9]. Este processo é utilizado com o intuito de diminuir a elevada viscosidade dos triglicéridos [6]. A reacção de transesterificação encontra-se representada na **figura 1.1**. Contudo, os óleos e o álcool utilizados devem ser anidros e possuir poucos ácidos gordos livres, dado que a presença de água ou de ácidos gordos livres leva à formação de sabões [4, 7, 9]. A saponificação, não só consome o catalisador básico, como ainda pode levar à formação de emulsões, podendo dificultar bastante a recuperação e a purificação do biodiesel [7]. Assim, um óleo vegetal desidratado com menos de 0,5% wt de ácidos gordos livres, um catalisador anidro e um álcool anidro, são necessários para tornar viável a comercialização do biodiesel produzido por sistemas catalisados por bases [7].

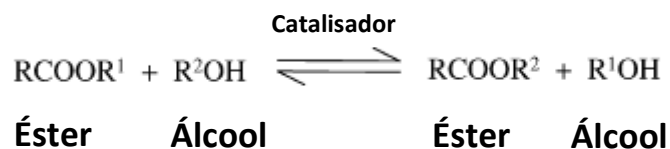


Figura 1.1 - Reacção geral de transesterificação.

Visto tratar-se de uma reacção reversível, utiliza-se um excesso de metanol de modo a deslocar o equilíbrio no sentido dos produtos. A reacção pode ser catalisada por ácidos ou por bases [10].

### 1.3. Esterificação de ácidos gordos livres

A esterificação trata-se de uma reacção entre um ácido orgânico e um álcool, na presença de um catalisador ácido, resultando na formação de um éster e água.

Em geral, este tipo de reacção é efectuado em reactor *Batch*, através de uma catálise homogénea recorrendo a ácidos fortes, tais como o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico ou o ácido ortofosfórico. Contudo, estes ácidos são muito corrosivos e necessitam de ser neutralizados após a reacção, tornando o processo caro. A utilização de catalisadores sólidos tem sido uma excelente alternativa, dado que podem ser recuperados, reutilizados e utilizados em reactores contínuos [11].

Catalisadores ácidos homogéneos têm o potencial de substituir os catalisadores básicos, uma vez que estes não demonstram uma susceptibilidade mensurável de FFA e podem catalisar a esterificação e a transesterificação simultaneamente. No entanto, este processo exige elevadas temperaturas, a separação do catalisador e levanta diversos problemas ambientais, tornando o processo pouco prático [10, 12].

A utilização de catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogénea) possui potencial para substituir os ácidos líquidos, eliminando o processo moroso de separação, os níveis de corrosão e os problemas ambientais dos catalisadores ácidos líquidos (catálise homogénea) [13, 14].

Actualmente, os processos industriais utilizam catalisadores homogéneos fortemente básicos (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) [10, 12]. Estes, além de serem prejudiciais ao ambiente, também hidrolisam os triglicéridos, conduzindo à formação de sabões e, consequentemente, a emulsões persistentes [12].

Uma boa alternativa a estes catalisadores são os catalisadores heterogéneos, dado que podem ser facilmente retirados da mistura reaccional e reutilizados. Assim, é possível evitar os passos de purificação necessários quando se utilizam bases homogéneas. A utilização de catalisadores suportados em materiais de elevada área superficial permite reduzir substancialmente a corrosão dos equipamentos [12].

Apesar das vantagens já apresentadas, os recentes avanços nesta área, evidenciaram que a estrutura ou textura dos catalisadores sólidos afecta directamente a selectividade da reacção

[15-17]. A utilização de catalisadores dispersos ou ancorados em polímeros é vantajosa, dado que escolhendo o ambiente polimérico adequado é possível regular a adsorção/absorção selectiva de reagentes e produtos, aumentando assim a actividade catalítica. Por estes motivos, o uso de membranas catalíticas poliméricas ácidas, baseadas em poli(álcool vinílico), PVA, com grupos ácido sulfónicos, ancorados nas cadeias de polímero ou introduzidos sob a forma de sílicas mesoestruturadas funcionalizadas, são, possivelmente, boas alternativas para a optimização de produção de biodiesel por metanólise de óleos vegetais.

Neste trabalho, pretende-se estudar a produção de membranas poliméricas catalíticas ácidas, utilizando-se como teste catalítico a reacção de esterificação do ácido láurico com o metanol.

Apesar de a esterificação ser uma reacção relativamente rápida, as conversões atingidas encontram-se limitadas pela reversibilidade da mesma. Sendo assim, é necessário utilizar-se um excesso de um dos reagentes, geralmente do álcool, ou remover um dos produtos, de modo a que o equilíbrio se dê no sentido da formação do éster [18].

Uma forma de se realizar a remoção do produto é através da reacção com destilação simultânea, um processo utilizado industrialmente na produção de ésteres. No entanto, esta operação é extremamente dispendiosa em termos energéticos e de difícil aplicação quando se utilizam álcoois voláteis [18]. Outra desvantagem apresentada por esta técnica é o facto de obrigar a realização da reacção química à temperatura de destilação, o que pode levar a que a conversão obtida não seja suficientemente significativa [19]. Assim sendo, uma alternativa favorável à reacção com destilação é a pervaporação com membranas catalíticas.

#### 1.4. Pervaporação com membranas catalíticas

A pervaporação é uma técnica bem estabelecida de separação de membranas para líquidos. Um líquido de alimentação, previamente aquecido, circula sobre a superfície de uma membrana, sendo aplicado vácuo ao permeado para criar uma força motriz. Um (ou vários) dos componentes de alimentação é adsorvido na membrana, difundido através desta, e desorve na fase de vapor no permeado, onde, usualmente, ocorre a condensação. Assim, a separação entre os componentes e a mistura reaccional é conseguida facilmente [20]. Nos casos em que são utilizadas membranas catalíticas, ou seja, membranas que promovem ou inibem a reacção, o produto é selectivamente permeado para fora da zona de reacção, obtendo-se conversões superiores às permitidas pelos reactores convencionais [21].

Ao longo das últimas décadas têm sido desenvolvidos diversos processos híbridos que envolvem pervaporação, incluindo o tipo de separação e o tipo de reacção. Estes processos são denotados como processos híbridos tipo-R, sendo distinguidos dois tipos de processos: tipo R1 e tipo R2. No primeiro, a unidade de pervaporação remove o produto dentro do próprio reactor. Neste caso, a remoção do produto melhora a produtividade do reactor, podendo assim o processo em si ser considerado integrado e optimizado [21]. O processo tipo R2 é similar, diferenciando-se na remoção de um outro produto, em geral, água, em vez do produto final. Ao utilizar uma pervaporação com uma membrana hidrofílica, o equilíbrio da reacção pode ser desviado para uma conversão de reacção superior. Mais uma vez, a remoção

do subproduto da reacção, influencia esta, de forma positiva, para que a combinação de reacção-separação possa ser considerada um processo híbrido [21].

Nos campos da química, bioquímica, ciências ambientais e petroquímica, a pervaporação com membranas catalíticas tem-se mostrado de grande utilidade, ganhando destaque na indústria, já que se trata de uma tecnologia de separação de misturas líquidas, inovadora, amiga do ambiente e energeticamente eficiente [22].

Estudos anteriores revelaram que a esterificação com recurso à pervaporação obtém valores de conversão mais elevados e teores de água mais baixos do que as reacções sem a pervaporação [21].

### **1.5. Materiais poliméricos para suporte de catalisadores ácidos**

No mercado actual é possível encontrar diversos tipos de polímeros que podem ser aplicados no fabrico de membranas [15]. Na sua grande maioria, estas podem ser fabricadas com diferentes formas, dado que os polímeros possuem boa elasticidade, resistência ao stress e moderados coeficientes de difusão e sorção. No entanto, a maior parte dos polímeros não apresenta muita resistência a temperaturas elevadas e a solventes corrosivos [17]. Assim, a melhor forma de produção de membranas consiste na utilização de catalisadores incorporados como complexos metálicos, zeólitos, carvões activados e ácidos, conforme a necessidade.

As membranas poliméricas possibilitam o controlo da sua afinidade para os reagentes, limitando ou incrementando a sorção e acessibilidade destes aos centros activos. Contudo uma elevada sorção conduz a um forte inchamento do polímero. A difusão dos componentes através do polímero também influencia a actividade catalítica, como consequência da facilidade com que as moléculas atravessam a matriz polimérica e alcançam os centros activos [16].

Um parâmetro que deve ser optimizado, no que diz respeito às membranas em questão, é a sua permeabilidade, visto ser necessário ter em conta a resistência e a eficiência dos suportes poliméricos. O desempenho de membranas densas pode ser melhorado reduzindo a espessura [15].

O método de preparação das membranas catalíticas encontra-se dependente da escolha do polímero. Aquando da incorporação de um catalisador heterogéneo, o ambiente em que este se encontra pode decidir o resultado da sorção selectiva dos reagentes e dos produtos, conduzindo a um desempenho benéfico do catalisador [17].

Neste trabalho pretende-se utilizar como suporte uma membrana de PVA, recorrendo aos ácidos sulfosuccínico, succínico, sulfoacético, fosfotúngstico (heteropoliácido) e ao glutaraldeído como agentes catalíticos.

O PVA é um polímero semi-cristalino produzido a partir da polimerização de acetato de vinilo, seguido de hidrólise do mesmo. Trata-se de uma reacção incompleta, o que permite a

obtenção de PVA com diferentes graus de hidrólise [23]. Este material é ainda hidrofílico, devido à presença de grupos OH, apresentando elevada capacidade de inchamento em água e elevada permeabilidade a este produto da esterificação[24].

O PVA tem sido utilizado em estudos como membrana sulfonada com ácido sulfosuccínico, tanto para a hidrólise da sacarose [25], bem como para a reacção de esterificação do ácido acético com álcool isoamílico [26], para as reacções de transesterificação do óleo de soja sulfonado com ácido 5-sulfosalicílico [27], e ainda, mais relacionado com este trabalho, na esterificação de ácidos gordos para a produção de biodiesel [8].

### 1.6. Definição de Objectivos

Este trabalho, tal como já foi mencionado anteriormente, tem por objectivo o desenvolvimento de:

- Membranas catalíticas poliméricas ácidas, baseadas em PVA, reticuladas com:
  - Ácido sulfosuccínico;
  - Ácido succínico;
- Membranas poliméricas compósitas, baseadas em PVA, reticuladas com:
  - Glutaraldeído;
  - Ácido Adípico;
  - Ácido succínico.

Com este trabalho pretende-se estudar as propriedades de transporte e de sorção das membranas catalíticas, segundo o efeito da carga de catalisador, da reticulação e do balanço hidrofílico/hidrofóbico, através de um modelo cinético-difusional. Para tal, torna-se necessário realizar uma intensa análise da reacção de esterificação, em reactor *Batch*, usando as membranas referidas anteriormente, onde se pretende desenvolver um modelo cinético que permita descrever o mecanismo reaccional e as interacções entre as espécies envolvidas e os centros activos do catalisador.



## 2. Membranas poliméricas homogêneas

### 2.1. Materiais e Métodos

Neste subcapítulo, são apresentados os métodos e os reagentes utilizados na preparação das membranas poliméricas homogêneas. Reticulou-se PVA com ácido sulfosuccínico (ASS) e com ácido succínico (AS), sendo que neste ultimo caso, funcionalizou-se o PVA com ácido sulfoacético (ASA).

#### 2.1.1. Reagentes utilizados

Apresentam-se, na tabela seguinte, todos os reagentes utilizados na síntese das membranas poliméricas homogêneas, bem como nos ensaios catalíticos.

**Tabela 2.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese das membranas e na reacção de esterificação.**

	Reagentes	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Fabricante
Síntese dos catalisadores	PVA	$(C_2H_4O)_x$	89.000-98.000	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5
	Ácido sulfosuccínico, 70% wt.	$C_4H_6O_7S$	198,15	Aldrich CAS 5138-18-1
	Ácido succínico	$C_4H_6O_2$	118,09	V.P. CAS 110-15-6
	Ácido sulfoacético	$C_3H_4O_5S$	140,12	Sigma-Aldrich CAS 123-43-3
Reacção de esterificação	Metanol RPE	$CH_3OH$	32,04	Carlo Erba Reagents CAS 67-56-1
	Undecano $\geq 99\%$	$C_{11}H_{24}$	156,31	SAFC CAS 1120-21-4
	Ácido láurico, 98%	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	Aldrich CAS 143-07-7

#### 2.1.2. Síntese das membranas poliméricas homogêneas

##### 2.1.2.1. PVA reticulado com ácido sulfosuccínico

Pesou-se 1,6 g de PVA num balão de fundo redondo e dissolveu-se o mesmo em 20 mL de água destilada, de modo a se obter uma concentração em solução de 8%, a 80 °C sob agitação magnética. Em seguida, a solução de PVA foi submetida a ultra-sons, de modo a remover o ar presente na solução. Por fim, adicionou-se a quantidade necessária de ASS à solução. As quantidades adicionadas variaram consoante a reticulação pretendida, sendo apresentado na **tabela 2.2** as quantidades respectivas.

**Tabela 2.2 - Quantidade de reticulante utilizado para as diferentes percentagens de reticulação.**

Reagente	1%	2%	3%	4%	5%	10%	15%
<b>Massa de ASS (g)</b>	0,051	0,103	0,154	0,206	0,257	0,514	0,771
<b>Volume de ASS (mL)</b>	0,036	0,072	0,107	0,143	0,179	0,358	0,536

Posteriormente à adição do reticulante, agitou-se ligeiramente a solução, permitindo que o ácido se dissolvesse na solução, mas não deixando que a solução comesçasse a reticular dentro do mesmo. De seguida, verteu-se a solução numa placa de Teflon e inseriu-se a mesma numa estufa a 80 °C, durante 24h. Após este período, colocou-se a membrana já formada numa estufa de vácuo, novamente durante 24 h a 100 °C, de forma a completar a reticulação através da correspondente reacção de esterificação.

Após este processo, e com o intuito de remover todo o ácido em solução, as membranas foram lavadas durante 3 dias em água destilada, sendo esta mudada diariamente e, por fim, em metanol, durante 1 dia. Por fim, as membranas foram deixadas numa estufa a secar para serem, posteriormente, utilizadas em ensaios catalíticos.

#### **2.1.2.2. PVA funcionalizado com ácido sulfoacético e reticulado com ácido succínico**

O processo de produção da membrana de PVA, funcionalizada com ASA e reticulada com AS, decorre de modo igual ao descrito no subcapítulo anterior, diferenciando-se apenas nas quantidades adicionadas de centros activos (ASA) e de reticulante (AS). Tais quantidades são apresentadas na tabela seguinte (**tabela 2.3**).

**Tabela 2.3 - Quantidades de reticulante e carga de catalisador utilizadas para as diferentes percentagens de reticulação/carga de catalisador.**

Reagente	15%	20%	25%
<b>Massa de AS (g)</b>	0,107	0,107	0,107
<b>Massa de ASA (g)</b>	0,76	1,01	1,27

A percentagem de ASA a ser adicionado à solução foi calculada tendo em conta o número de moles da quantidade de PVA utilizada. A quantidade de AS adicionado corresponde à reticulação de 5% das membranas mencionadas no subcapítulo anterior.

### **2.1.3. Caracterização dos catalisadores**

#### **2.1.3.1. Medição de espessuras**

Para a medição da espessura dos catalisadores, recorreu-se a um micrómetro da *Braive Instruments* com uma precisão de 0,001 mm. Por cada membrana foram realizadas 10 medições em diferentes locais, calculando-se, posteriormente, o valor médio da espessura.

### 2.1.3.2. Ensaios de Inchamento

Dois ensaios de inchamento distintos, recorrendo a metanol e ácido láurico, foram realizados para cada uma das membranas. Os ensaios de inchamento foram realizados de duas formas distintas, de uma forma com o metanol e de outra para o ácido láurico.

Efectuaram-se três ensaios de inchamento com metanol para cada uma das membranas. Para tal, cortaram-se pequenos pedaços da membrana, sendo estes colocados em frascos aos quais foram adicionados 2 mL de solvente, permanecendo mergulhadas durante 24 h. Posteriormente, cada amostra foi cuidadosamente seca com papel absorvente, procedendo-se de seguida à pesagem da mesma. Conhecendo-se o peso seco e o peso inchado, foi possível determinar o aumento da massa, e consequentemente, a percentagem de inchamento das membranas, recorrendo à seguinte expressão:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100$$

Onde,  $m_0$  é o peso seco e  $m$  é o peso inchado.

Para se proceder aos ensaios de inchamento com ácido láurico, dissolveram-se 1,07 g de ácido láurico em 20 mL de metanol. De seguida, adicionaram-se 1,03 g de catalisador à mistura anterior, permanecendo submersas durante 24 h com agitação. Posteriormente, retirou-se o catalisador o qual foi seco em estufa, a 80 °C, até peso constante, para remoção do metanol.

### 2.1.3.3. Ângulos de Contacto

Ângulo de contacto é o ângulo formado pelo encontro de uma interface líquido/vapor com a superfície de um sólido. A medição de ângulos de contacto permite verificar a interacção entre um líquido e a superfície do sólido, de forma a determinar a hidrofília/hidrofobia desse sólido. Neste trabalho, utilizou-se um goniómetro e o correspondente *software* CAM100 série 110057.

Para esta técnica produziram-se amostras das membranas lamelas de microscópio. Posteriormente colocou-se uma gota de água destilada sobre as membranas suportadas nas lamelas utilizando uma seringa de bico serrado. Por cada medição foram capturadas 10 imagens sucessivas, com um intervalo entre si de 500 ms, sendo os ângulos determinados recorrendo ao auxílio do *software* respectivo.

### 2.1.3.4. Espectroscopia de Infravermelho através de Transformadas de Fourier (FTIR)

Esta técnica de espectroscopia foi utilizada com o intuito de aferir a funcionalização das membranas, dado cada ligação covalente apresentar uma frequência de vibração específica, permitindo assim identificar a presença de grupos funcionais específicos na amostra. [28]. Assim, utilizou-se um  $\mu$ -FTIR/ATR da *Nicolet Nexus Continuum*, utilizando-se a técnica da reflectância total atenuada (ATR) ou, em alternativa, a da pastilha de KBr em modo de transmissão.

### 2.1.3.5. Titulações Ácido-Base

Recorreu-se a titulações ácido-base na determinação do número de centros activos por catalisador. Esta técnica consiste no tratamento de uma quantidade apreciável de catalisador

com uma solução básica. Esta solução, onde o catalisador esteve imerso, é posteriormente titulada com uma solução ácida. O mesmo procedimento é realizado para a solução básica (solução-mãe) que não foi utilizada. O número de centros ácidos presentes na membrana é calculado através da diferença dos números de moles de NaOH determinados em cada uma das soluções e o número de moles de NaOH na solução-mãe.

As titulações ácido-base foram efectuadas apenas nas membranas após a sua utilização nos ensaios catalíticos, visto ter sido considerado que, como as membranas não sofreram nenhum tipo de alterações físicas ou químicas, todo o ácido adicionado durante o processo de preparação das membranas permaneceu inalterado.

Preparam-se soluções de NaOH e HCl com uma concentração de 0,01 M em ambos os casos. Esta concentração foi escolhida de modo a que, durante a titulação, existisse um gradiente discreto que facilitasse a identificação da mudança de pH, e desta forma, permitir uma melhor quantificação do volume de HCl consumido. As membranas foram pesadas e introduzidas em 20 ml de solução de NaOH durante 24 h, após o que se procedeu à separação das membranas da solução de NaOH através de filtração. Por fim, procedeu-se à titulação.

#### 2.1.4. Ensaios Catalíticos

De modo a se testar a eficácia das membranas descritas anteriormente, utilizou-se uma montagem composta por um reactor *Batch* encamisado, equipado com um agitador mecânico e um condensador de refluxo.

Os ensaios catalíticos foram conduzidos à pressão atmosférica e à temperatura de 60 °C, ou seja, próximo do ponto de ebulição do metanol. A temperatura foi mantida com a utilização de um banho termostatzado da marca *Julabo*, modelo ES 07, equipado com uma sonda Pt100 mergulhada na mistura reaccional.

No interior do reactor, mostrado na **figura 2.1**, foram introduzidos 120 mL de metanol, previamente desidratado com peneiros moleculares, 2,26 mL de padrão interno (undecano) e 0,8 g de membrana, permanecendo o meio em agitação de um dia para o outro. A reacção iniciou-se com a adição de 6,4 g de ácido láurico. Os ensaios catalíticos decorreram durante 48 h, retirando-se amostras de 0,5 mL inicialmente aos 5, 10, 15, 45 e 60 minutos, e posteriormente de hora a hora. Visto ter-se observado que, ao fim de 24 h, todo o ácido láurico havia sido convertido, as posteriores utilizações foram limitadas a este período temporal. Uma vez terminada a reacção, procedeu-se à recuperação do catalisador através de filtração, recorrendo ainda à lavagem do mesmo com metanol, seguido de acetona e, mais uma vez, de metanol, deixando-se posteriormente a secar na estufa a 80 °C durante a noite. Por fim as amostras foram analisadas por GC, utilizando-se um equipamento KONIK HRGC 3000C equipado com uma coluna BGB-1 de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e 0,25 µ, de espessura de filme, e com detector de ionização de chama (FID).

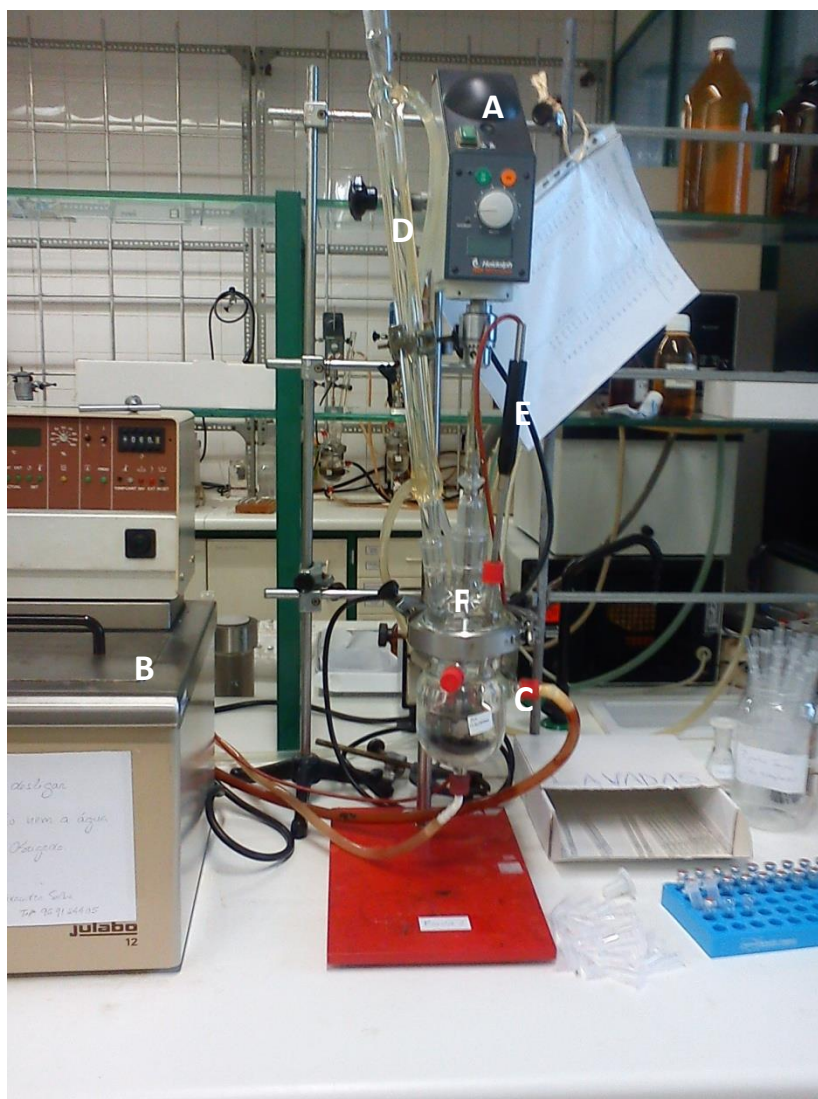


Figura 2.1 - Montagem experimental. A - Motor de agitação; B - Banho termostatizado; C - Camisa reactor; D - Coluna de arrefecimento; E - Sonda; F - Reactor.

## 2.2. Resultados e Discussão

Neste subcapítulo, são apresentados os resultados obtidos nas diversas técnicas de caracterização utilizadas ao longo deste capítulo, assim como nos testes catalíticos.

### 2.2.1. Preparação dos catalisadores

#### 2.2.1.1. PVA reticulado com ácido sulfosuccínico

Utilizou-se o ASS com o intuito de reticular os grupos OH da matriz polimérica de acordo com a percentagem pretendida. A reacção dá-se por esterificação, segundo o seguinte mecanismo reaccional:

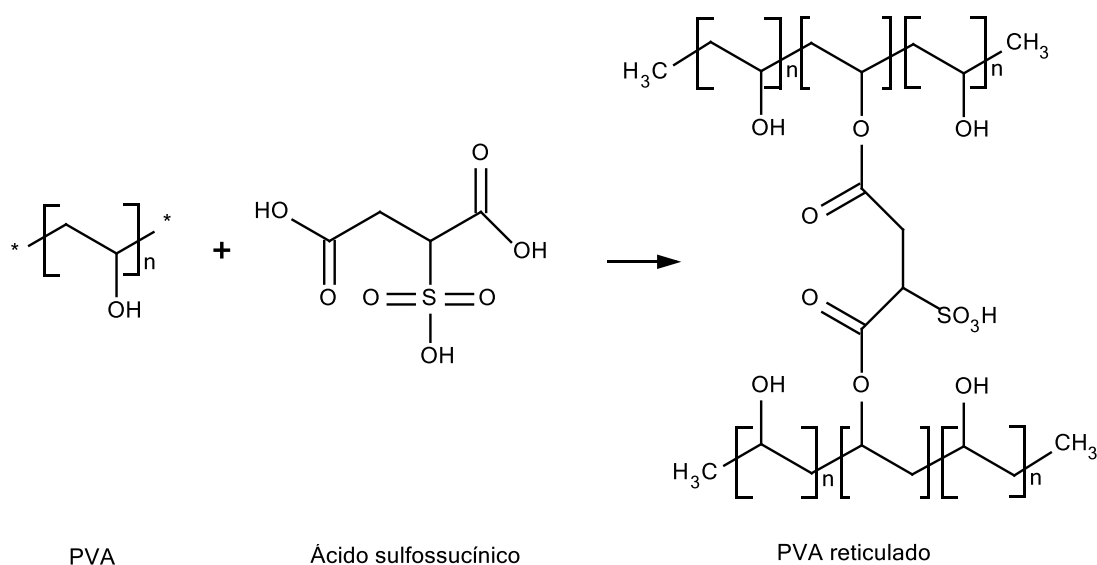


Figura 2.2 - Reticulação de PVA com ácido sulfosuccínico.

Nestas membranas, verificou-se que quanto maior a reticulação, mais quebradiças se tornaram as membranas, tornando o seu manuseamento bastante difícil. Verificou-se, principalmente, que depois de saírem da estufa de vácuo, onde permaneceram 24h, as membranas com maior percentagem de reticulação encontravam-se todas fracturadas, enquanto as membranas com menor reticulação permaneceram intactas.

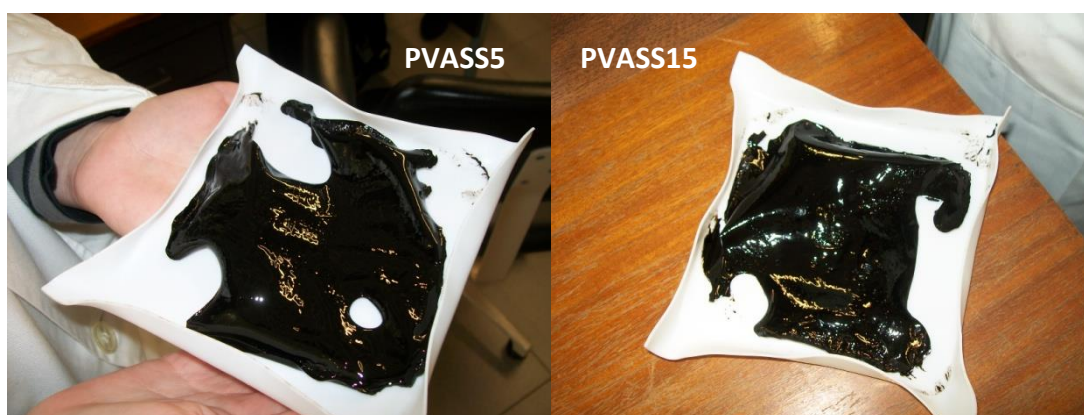


Figura 2.3 - Membranas PVASS5 e PVASS15, respectivamente, antes do vácuo.



### 2.2.1.2. PVA funcionalizado com ácido sulfoacético e reticulado com ácido succínico

Estas membranas foram feitas dado que, como o ASS é simultaneamente o catalisador e o reticulante, não é possível aumentar a carga de catalisador sem se exceder a reticulação do mesmo, tal como foi observado anteriormente. Assim, tendo em conta que os centros activos do ASA são semelhantes aos do ASS, resolveu-se utilizar este ácido como catalisador. No entanto, é necessário que haja alguma reticulação para que se crie o efeito de espaçamento entre as cadeias de polímero. Esta reticulação foi feita com 5% de AS, de modo a reticular os grupos OH da mesma. Assim, é possível aumentar a carga de catalisador sem exceder a reticulação. A reacção dá-se segundo o seguinte mecanismo reaccional:

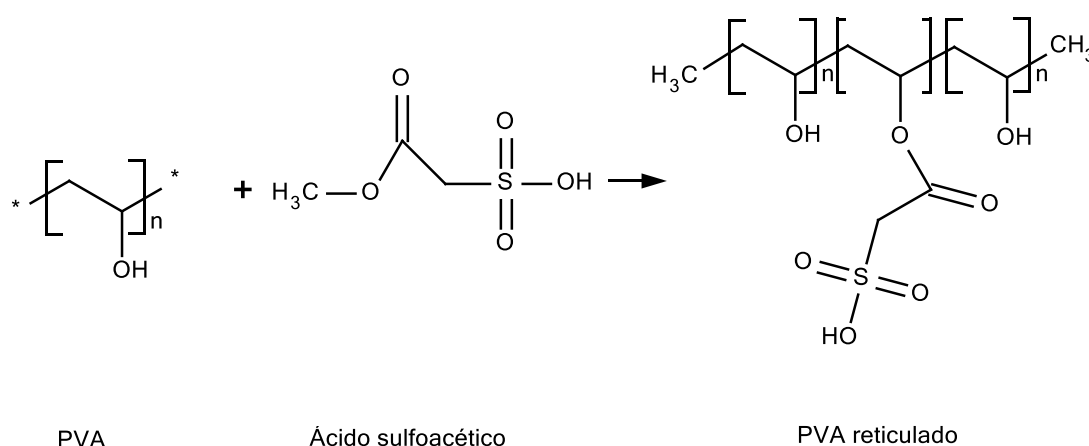


Figura 2.4 - Possível mecanismo reaccional entre o PVA e ASA e AS.

Nestas membranas verificou-se que, devido ao elevado grau de reticulação, todas elas eram bastante quebradiças, tornando o seu manuseamento mais difícil.

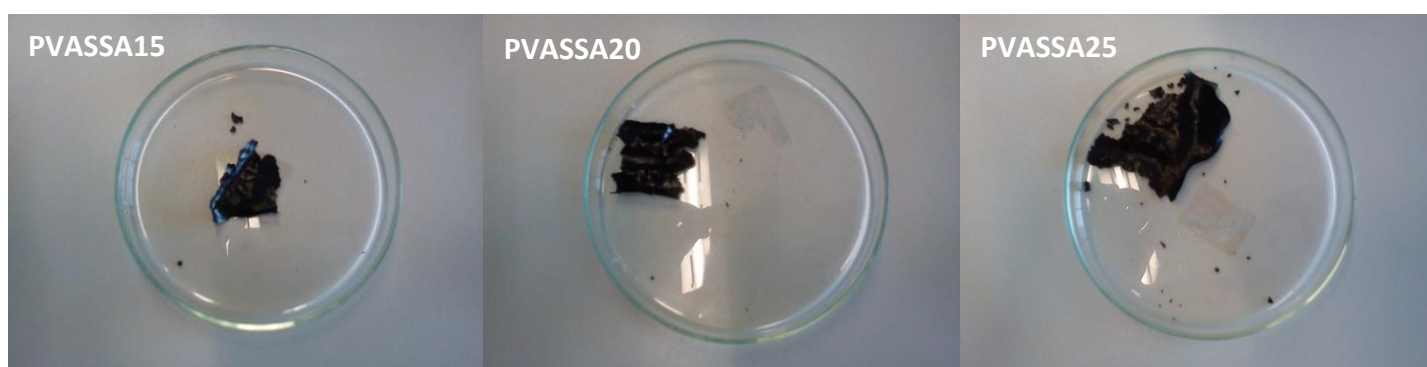


Figura 2.5 - Aspecto das membranas PVA5S15SA, PVA5S20SA, PVA5S20SA, respectivamente, após vácuo e lavagem.

Esta fragilidade das membranas pode ser explicada pela presença do grupo sulfónico no ASA, havendo a possibilidade deste grupo se ligar às cadeias de polímero, actuando não só como catalisador, mas também como reticulante. Como mencionado anteriormente, o facto de as membranas se mostrarem quebradiças relaciona-se com o aumento da reticulação.

### 2.2.2. Caracterização dos catalisadores

Neste subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores mencionados anteriormente.

Na **tabela 2.4** apresentam-se os resultados obtidos para as membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico (PVASS<sub>x</sub>) e para as membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico (PVA<sub>y</sub>SSA<sub>z</sub>).

**Tabela 2.4 – Resultado das caracterizações para as membranas poliméricas homogêneas.**

Membrana	%Carga de Catalisador	%Reticulação	Espessura (mm)	% Swelling		Ângulos de Contacto	Nº Centros ácidos <sup>a</sup> (mol <sub>NaOH</sub> /g <sub>mem</sub> )	
				Metanol	Ác.Láurico		Catalisador fresco	Catalisador utilizado
PVASS <sub>x</sub>		1	0,1964	6,648	6,061	-	1,61E-04	- <sup>b</sup>
		2	0,1902	6,325	13,636	-	3,25E-04	2,38E-04
		3	0,1553	7,845	1,527	-	4,86E-04	2,36E-04
		4	0,2308	0,000	6,107	-	6,50E-04	2,58E-04
		5	0,1594	6,013	3,760	61,675	8,11E-04	2,63E-04
		10	0,060	9,272	3,030	59,957	1,62E-03	2,68E-04
		15	0,2206	26,808	6,107	46,563	2,43E-03	2,64E-04
PVA <sub>y</sub> SSA <sub>z</sub>	15	5	0,2416	20,859	13,043	-	3,39E-03	2,48E-04
	20	5	0,3380	28,218	12,977	-	4,51E-03	2,29E-04
	25	5	0,2333	73,446	10,687	-	5,66E-03	1,82E-04

<sup>a</sup> os centros activos foram determinados através de titulações ácido-base. <sup>b</sup> ocorreu um erro durante a titulação desta membrana, pelo que o resultado não pode ser apresentado.

Os ensaios de inchamento têm por objectivo testar a afinidade de um solvente, isto é, a interacção entre o polímero e o solvente utilizado. Os ângulos de contacto permitem determinar a hidrofília, importante no estudo dos efeitos da sulfonação nas membranas catalíticas.



De notar que o estudo dos ângulos de contacto só foi efectuado para as membranas PVASS5, PVASS10 e PVASS15. Tal deveu-se ao facto de os resultados catalíticos obtidos por estas três membranas terem sido os melhores, e ainda pelo facto destas membranas terem apresentado a menor perda de actividade após a primeira utilização.

Na **tabela 2.4** é possível verificar que os ângulos de contacto diminuíram com o aumento da reticulação, sugerindo que a hidrofília da membrana aumentou com a reticulação. Tal pode ser explicado pelo facto dos grupos sulfónicos serem bastante hidrofílicos, e quando introduzidos na matriz polimérica, possuem tendência a torná-la mais hidrofílica.

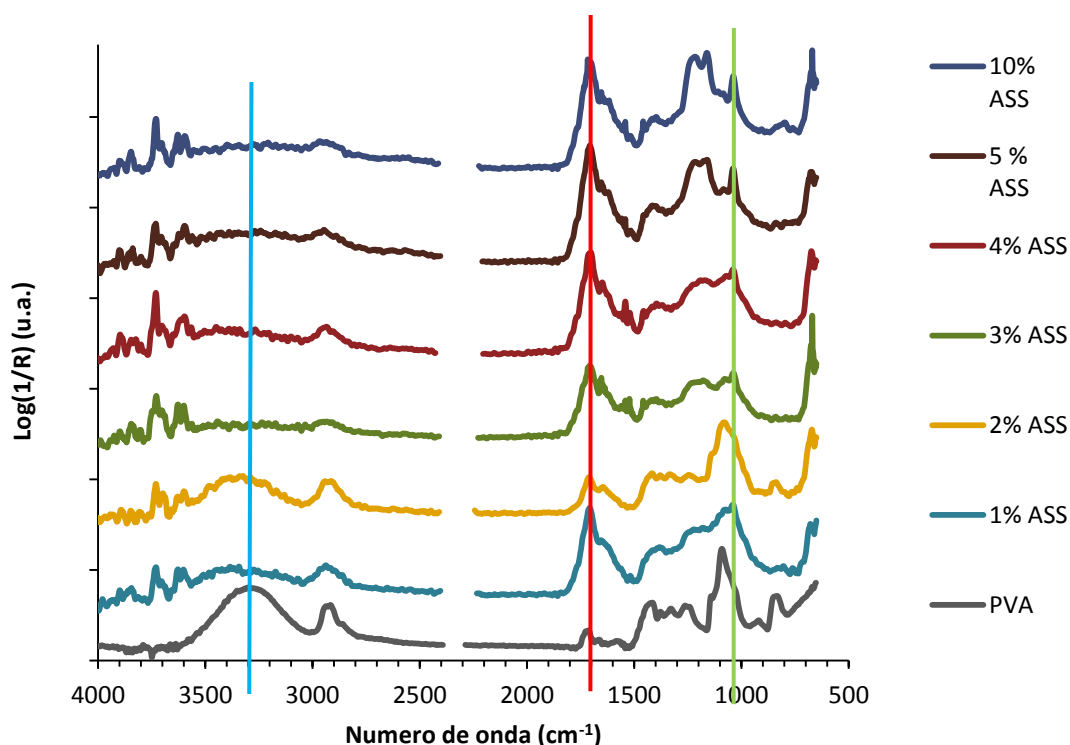
Nas membranas reticuladas com ASS, a percentagem de inchamento varia. No entanto, nas membranas de maior reticulação (5%, 10% e 15%), é de notar que a percentagem de inchamento aumenta com o aumento da reticulação.

A reticulação de uma membrana de PVA tem por objectivo criar um espaçamento entre as cadeias de PVA, dado que estas têm tendência a formar pontes de hidrogénio. Assim quanto maior for a reticulação, maior será o espaçamento entre as cadeias de polímero. No entanto, a reticulação tanto pode aumentar como diminuir o grau de inchamento da membrana, dependendo da percentagem de reticulação. Isto é, com percentagens pequenas de reticulação (por exemplo, as que foram utilizadas, 5%, 10% e 15%), é expectável que o grau de inchamento aumente com essa percentagem. No entanto, com o aumento do grau de reticulação além de 15%, as cadeias de PVA atingem uma fase na qual não conseguem expandir mais, pelo que o grau de inchamento acaba por diminuir.

Deste modo, podemos concluir que os dados obtidos, para as percentagens de 5%, 10% e 15%, eram expectáveis, em comparação com os dados obtidos por Caetano *et. al.* [8], os resultados são concordantes.

Nos ensaios de inchamento realizados com metanol e ácido láurico (AL) como solventes, pode-se observar que, na maioria das membranas, a percentagem de inchamento com metanol foi superior à obtida com o AL.

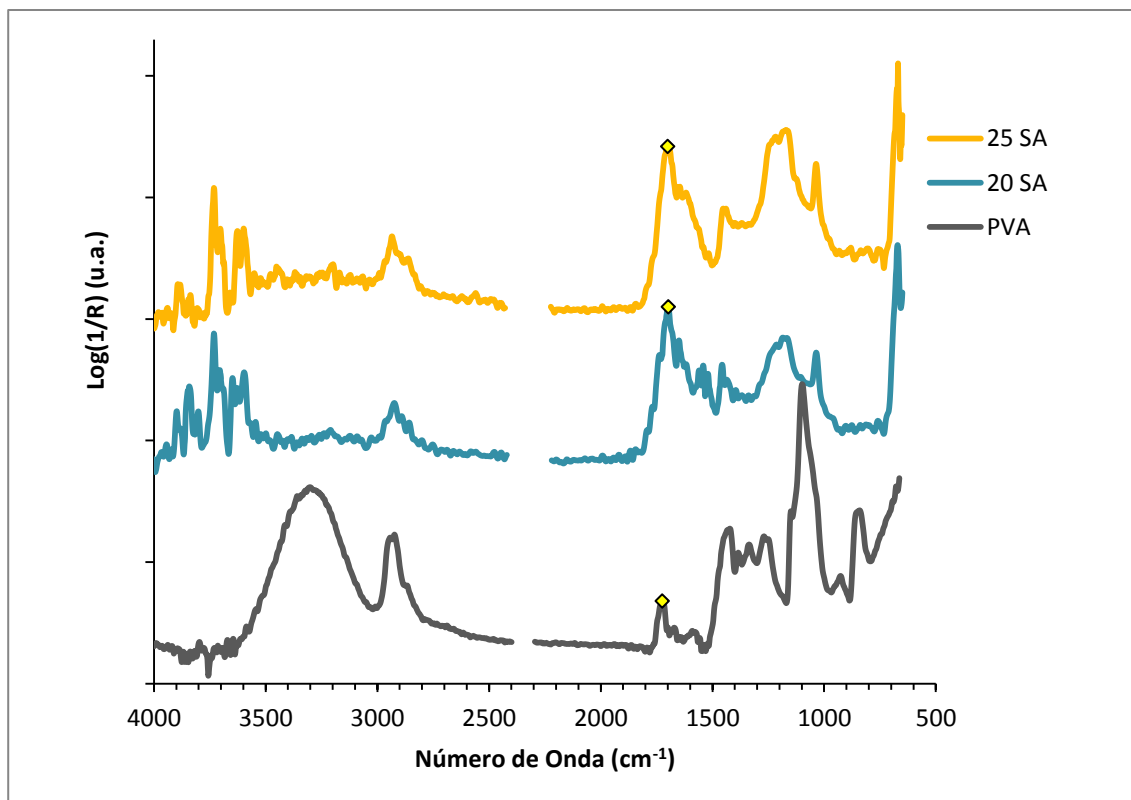
Os resultados obtidos por titulação para os centros ácidos disponíveis na membrana revelam a perda dos centros depois das utilizações em reacção. Tal pode ser explicado pelo facto de o ASS ou o ASA, conforme o caso, não ter esterificado devidamente à cadeia de polímero, levando a uma posterior lixiviação. O resultado da perda de centros ácidos pode ser observado na perda de actividade da membrana. A análise dos resultados dos FTIR's suporta esta explicação.



**Figura 2.6 - Espectros de FTIR para as membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico a diferentes percentagens de reticulação.**

Na **figura 2.6** estão representados os espectros de FTIR para o PVA e para o PVA reticulado com ácido sulfosuccínico, para diferentes percentagens de reticulação. De acordo com Caetano *et al.* [8], a banda de absorção a  $1730\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  é a correspondente ao grupo éster ( $\text{-CO-O-}$ ), o que sugeriria que a reticulação com ASS teria sido bem sucedida. No entanto, verifica-se que a banda mencionada está desviada para a direita, aproximadamente entre  $1700\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$ , o que, por comparação com o espectro do ácido succínico (**anexo XVIII**), indica que essa banda pertence ao ácido. Tal indica que o ácido sulfosuccínico não reticulou completamente com o PVA, sugerindo que a esterificação não foi obtida [29]. Estes resultados suportam os resultados obtidos para a diminuição da actividade catalítica, analisada no capítulo seguinte, e a perda de centros ácidos após cada utilização da membrana em ensaios catalíticos. A banda presente a  $1088\text{-}1255\text{ cm}^{-1}$  indica a presença de grupos sulfónicos, introduzidos pelo ASS [29]. A banda de absorção presente a  $3550\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$  refere-se às ligações intermoleculares e intramoleculares (pontes de hidrogénio).

Na **figura 2.2** está representado o que seria expectável numa reticulação bem sucedida do ASS com o PVA.



**Figura 2.7 - Espectros de FTIR para as membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético reticuladas com 5% de ácido succínico a diferentes carga de catalisador.**

Na **figura 2.7**, é possível observar uma banda a  $1700\text{ cm}^{-1}$ , bastante simétrica, que pode ser atribuída ao grupo carboxílico, por comparação com a banda a  $1725\text{ cm}^{-1}$  presente no espectro do PVA, indicativa da presença da ligação C=O do grupo éster carboxílico. Estes resultados indicam que não ocorreu a esterificação do ácido sulfoacético.

Tal como foi mencionado anteriormente, a banda de absorção presente a  $1088\text{--}1255\text{ cm}^{-1}$ , é referente aos grupos sulfónicos, introduzidos pelo ácido sulfoacético [29].

Em ambas as **figuras 2.6 e 2.7**, é difícil ver à primeira vista, uma variação na altura dos picos com o aumento da percentagem de reticulação. No entanto observa-se uma diminuição significativa da intensidade da banda da ligação O-H ( $3550\text{--}3220\text{ cm}^{-1}$ ) nos espectros das amostras 20SA e 25SA por comparação com o PVA parente, dado que os grupos hidroxilo estão, pelo menos, a ser consumidos na reacção de esterificação com o reticulante introduzido na membrana. Por sua vez, as bandas correspondentes às ligações C-H deveriam aumentar, já que o próprio agente reticulante contém destas ligações e aumentar a percentagem de reticulação implica um aumento dessas ligações na membrana.

### 2.2.3. Testes Catalíticos

Tanto as membranas reticuladas com ASS, como as membranas funcionalizadas com ASA e reticuladas com AS, foram testadas na reacção de esterificação do AL, com metanol, em reaktor Batch. A forma como os catalisadores se comportaram foi avaliada através da determinação da actividade global.

### 2.2.3.1. Actividade catalítica

A actividade global de cada um dos catalisadores, na reacção de esterificação, foi determinada como a velocidade máxima de reacção calculada a partir do declive máximo da tangente à curva cinética. As curvas cinéticas dos catalisadores mencionados neste capítulo, encontram-se nos anexos A1 a A11.

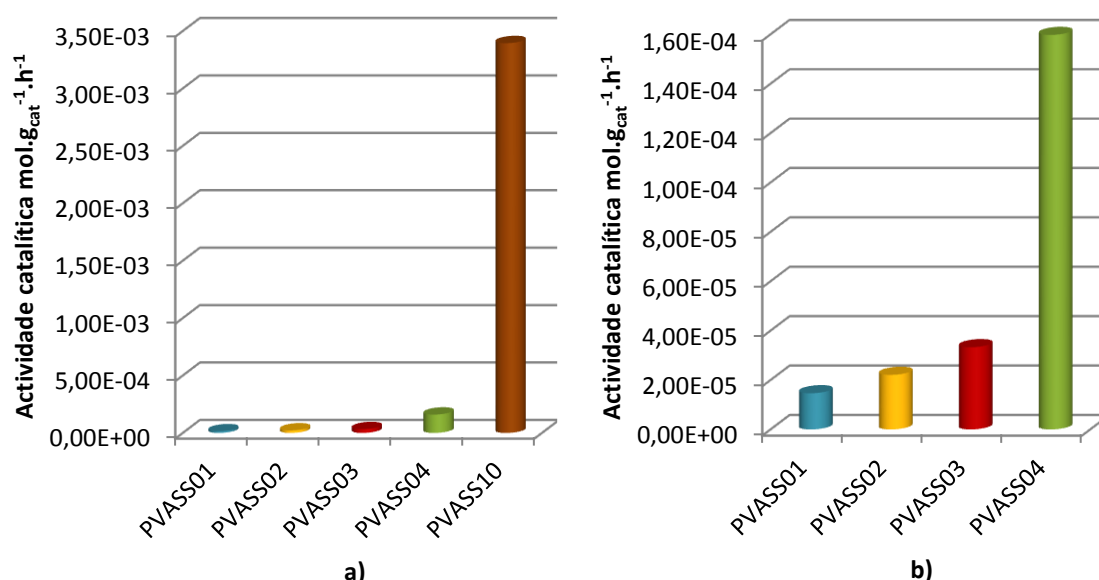


Figura 2.8 - a) Actividade catalítica para membranas catalisadas com ASS. b) Actividade catalítica em pormenor das membranas com menor reticulação.

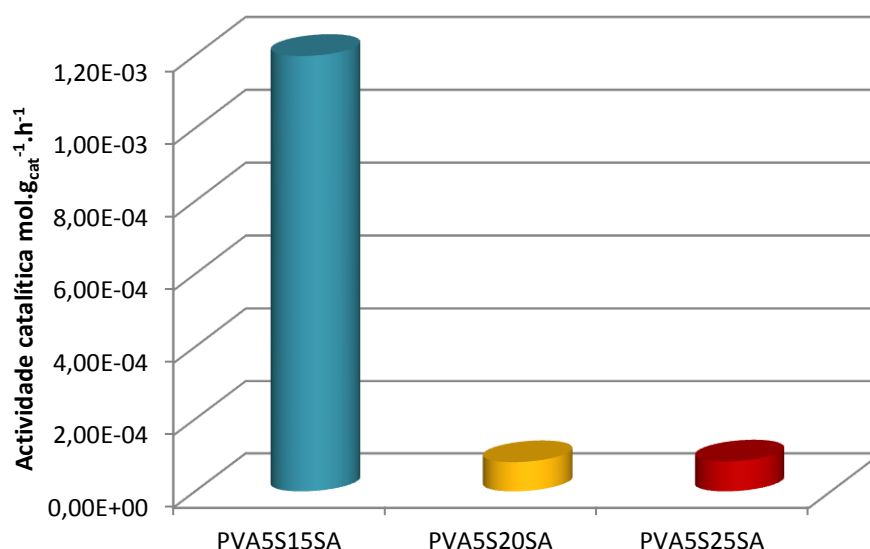
Na figura 2.8 a) encontram-se representadas as actividades catalíticas para as membranas reticuladas com 1%, 2%, 4% e 10% de ASS. Pode-se observar que a actividade catalítica aumenta com o grau de reticulação da matriz polimérica. Estes resultados podem ser explicados pelo aumento dos grupos sulfónicos ácidos incorporados no agente reticulante. De facto, quanto maior for o grau de reticulação, maior será a quantidade de grupos sulfónicos presentes na membrana, tal como já foi observado por Caetano *et. al.* [8]. Estes resultados são suportados pelos valores de centros ácidos disponíveis, mostrados na tabela 2.4.

Observa-se que a membrana PVASS10 apresenta uma actividade catalítica muito superior às restantes. Tal pode dever-se ao facto desta membrana apresentar maior número de centros ácidos, bem como também pelo facto de a reticulação actuar como um espaçador de cadeias poliméricas, facilitando a passagem de moléculas através delas, conduzindo assim a menores limitações difusionais.

Na figura 2.8 b) encontra-se representado com maior detalhe a actividade catalítica das membranas PVASS01, PVASS02, PVASS03 e PVASS04. Tal como seria esperado, a actividade aumenta com o aumento da carga de catalisador, resultados concordantes com o aumento do número de centro ácidos (tabela 2.4). O facto da membrana PVASS04 apresentar uma

actividade bastante superior pode ser explicado pelo maior número de centros ácidos, bem como efeito espaçador do reticulante.

Aos resultados obtidos para as membranas correspondentes às maiores percentagens de reticulação com ASS, aplicou-se modelação cinética por forma a se estudar os efeitos das características da membrana nas propriedades de sorção e transporte nas membranas.



**Figura 2.9 - Actividade catalítica para membranas carregadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico.**

Na **figura 2.9**, encontra-se representado a actividade catalítica para as membranas funcionalizadas com ASA e reticuladas com AS.

Ao contrário do que seria esperado, a actividade catalítica destas membranas não aumenta com o aumento da carga de catalisador. Como se pode observar, a membrana com 5% de reticulação e 15% de carga de catalisador apresenta uma actividade superior às membranas com maior carga de catalisador. Tal pode ser explicado pelo facto do ácido sulfoacético, apesar de aqui ser introduzido com o intuito de actuar como catalisador, para elevadas cargas do mesmo, pode actuar como reticulante, criando mais barreiras entre as cadeias de polímero ao mesmo tempo que perde centros ácidos. Tendo em conta que a molécula de ASA é menor do que a molécula de AS, a reticulação com ASA cria espaçamentos menores, diminuindo assim o espaço disponível para a movimentação das moléculas de ácido gordo. Todos estes factores podem contribuir para o aumento das limitações difusionais, e por conseguinte, para a diminuição da actividade catalítica observada para estas membranas.

#### **2.2.3.2. Testes de Estabilidade**

De forma a se estudar a estabilidade catalítica das membranas, realizaram-se ensaios de reutilização consecutiva dos mesmos catalisadores, nas mesmas condições iniciais. Neste caso, realizaram-se 2 a 3 ensaios consecutivos. Visto ter-se observado uma quebra acentuada de actividade catalítica após a 2ª e 3ª utilização, não se tornou necessário a realização de ensaios

de reutilização adicionais. As curvas cinéticas resultantes destes ensaios encontram-se em anexo.

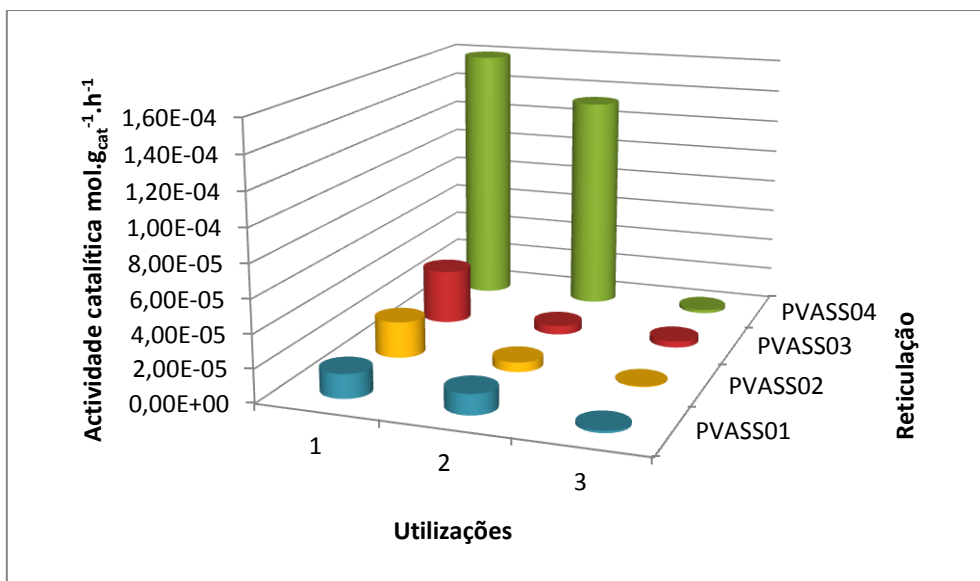


Figura 2.10 - Actividade catalítica para membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico (1%, 2%, 3% e 4%) e suas reutilizações.

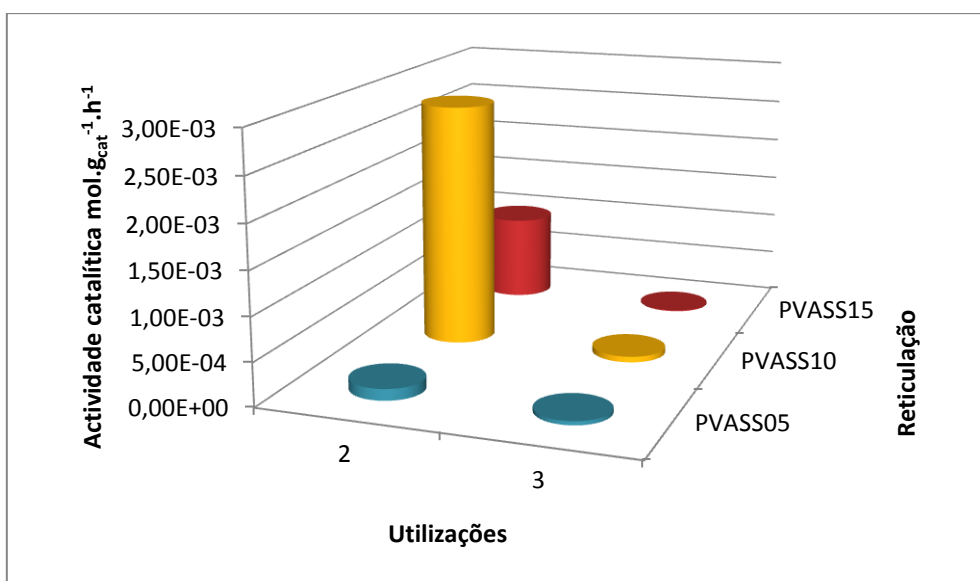
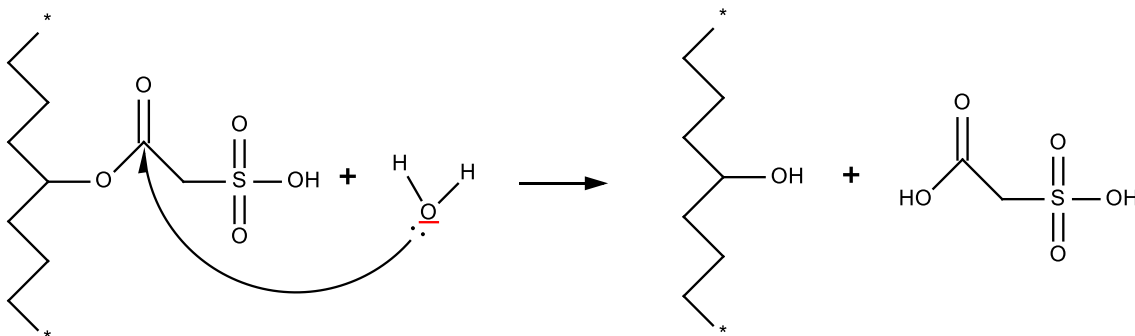


Figura 2.11 - Actividade catalítica para as reutilizações das membranas reticuladas com ácido sulfosuccínico (5%, 10% e 15%).

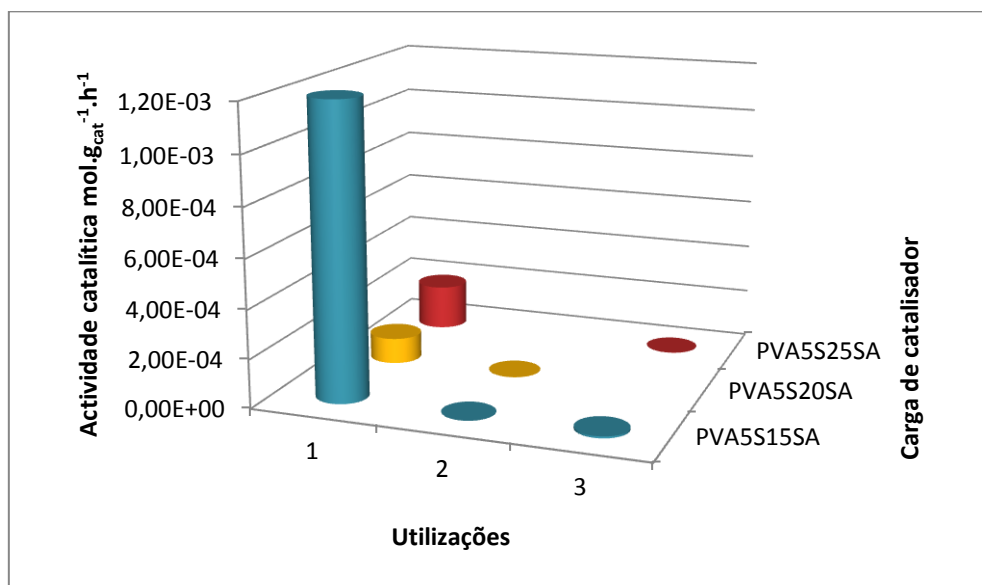
Nas figuras 2.10 e 2.11, é possível observar a perda de actividade que as membranas sofreram com as reutilizações. Embora nas primeiras utilizações seja possível observar que a actividade vai aumentando com o aumento da carga de catalisador, o mesmo já não se verifica com as reutilizações. Tal implica que a perda de centros ácidos não foi igual para todas, o que pode ser comprovado pelos dados da tabela 2.4.

A perda de actividade observada da primeira para a segunda utilização pode ser explicada pelo facto do ASS não ter esterificado completamente, resultando na lixiviação de ácidos livres para a solução durante a primeira utilização. Este resultado pode ser observado nas **figuras 2.10 e 2.11**.

No entanto, a acentuada perda de estabilidade da segunda para a terceira utilização pode ser explicada por uma reacção de transesterificação que ocorreu entre o metanol e o ácido sulfosuccínico ligado ao PVA, levando à perda de centros ácidos. O possível mecanismo reacctional para este caso é apresentado na figura seguinte (**figura 2.12**).



**Figura 2.12 - Esquema reacctional para a transesterificação do metanol com o ASS ligado ao PVA.**



**Figura 2.13 - Actividade catalítica para membranas funcionalizadas com ácido sulfoacético e reticuladas com ácido succínico e suas reutilizações.**

Na **figura 2.13**, pode-se observar os resultados obtidos para as reutilizações das membranas funcionalizadas com ASA e reticuladas com AS. Tal como é mostrado na **figura 2.7**, no lugar da banda de éster, parece ser visível uma banda de ácido, o que sugere que muitos dos grupos ácidos que deveriam ter esterificado com o PVA não o fizeram, permanecendo na membrana sem terem efectuado uma ligação covalente com a mesma. Durante a primeira utilização, estes grupos ácidos lixiviaram para a solução, levando a uma elevada perda de

centros ácidos, explicando, assim, a tão acentuada queda de actividade por parte destas membranas.

Neste gráfico não estão representados os dados para a membrana PVA5S25SA referente à segunda utilização pois não se obteve pontos suficientes na curva cinética para se traçar a tangente. A membrana de PVA5S20SA apresentou-se demasiado quebrada ao fim da 1ª utilização, alterando consideravelmente as propriedades da solução (tom acastanhado). Presumiu-se que teria ocorrido lixiviação do ácido para a solução devido a esta alteração de cor. Deste modo, procedeu-se à 2ª utilização desta membrana apenas com o intuito de se provar a lixiviação, não havendo necessidade para se realizar a 3ª utilização.

### 2.2.3.3. Modelação Cinética

Com base nos princípios básicos que se seguem, procurou-se ajustar um modelo de difusão-reacção às curvas cinéticas obtidas experimentalmente para as membranas PVASS05, PVASS10 e PVASS15, semelhantes aos que foram adoptados por L.Guerreiro *et. al.* [30]:

- Condições de reacção isotérmica e isobárica;
- Dispersão do catalisador perfeitamente homogénea em toda a membrana;
- Condição de estado pseudo-estacionário para a difusão e reacção dentro da membrana;
- Difusão unidireccional;
- Transporte Fickiano através da membrana;
- Isotérmica de sorção linear dos reagentes entre a fase líquida e a membrana;
- Resistência ao transporte de ambos os reagentes do *bulk* até à superfície da membrana é nula;
- Excesso de metanol na membrana, relativamente ao ácido láurico;
- Difusividade do ácido láurico mas dependentes da concentração de água formada de acordo com a seguinte equação

$$\mathcal{D}_e = \mathcal{D}_{e_0} e^{\frac{\alpha \beta C_{A_0} X}{\gamma + \beta C_{A_0} X}}$$

Equação 2.1

Onde,

$\mathcal{D}_{e_0}$  - Difusividade inicial;

$C_{A_0}$  - Concentração inicial de ácido láurico;

$X$  – Conversão;

$\alpha$  – Parâmetro que limita o aumento da difusividade;

$\beta$  – Taxa de aumento da difusividade

$\gamma$  – Parâmetro relacionado com a extensão do período de indução da reacção.



O balanço molar à membrana para o ácido láurico, ou seja, o componente A, num elemento diferencial de espessura  $dz$ , em condições de estado pseudo-estacionário pode ser descrito como:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{\sigma \rho_m}{D_e} r_A' = 0$$

**Equação 2.2**

Onde,

$D_e$  – Difusividade do ácido láurico;

$z$  – Coordenada linear medida num eixo referencial perpendicular às faces da membrana e com origem no seu centro;

$\rho_m$  – Densidade da membrana;

$r_A$  – Velocidade relativa ao ácido láurico e referida ao número de centros ácidos;

$\sigma$  – Número de centros ácidos por unidade de massa de membrana.

A equação de balanço ao reactor *Batch* é a seguinte:

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W\sigma}{N_{A_0}} (-r_{A_{obs}})$$

**Equação 2.3**

Onde,

$W$  – Massa de membrana;

$N_{A_0}$  – Número de moles inicial de ácido láurico;

$-r_{A_{obs}}$  – Velocidade da reacção observada, relativa ao ácido láurico

Este último parâmetro pode ser determinado dividindo-se o número de moles gerados na membrana, pelo número de centros ácidos:

$$-r_{A_{obs}} = \frac{-J_{A_{z=\delta}}}{2\delta\rho_m\sigma}$$

**Equação 2.4**

Para a lei cinética assumiu-se um modelo pseudo-homogéneo:

$$-r_A = kC_{A_s}^2 \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\}$$

**Equação 2.5**

Onde,

$\theta_B$  – Razão entre a concentração inicial de metanol e a concentração inicial de ácido láurico;

$H_A$  – Constante de sorção para o ácido láurico;

$H_B$  – Constante de sorção para o metanol;

$H_C$  – Constante de sorção para o laureato de metilo;

$H_D$  – Constante de sorção para a água;

$\psi$  – Concentração adimensional de ácido láurico na membrana.

Relativamente às condições fronteira, a concentração de ácido láurico na superfície ( $C_{A_s}$ ) da membrana é dada por:

$$C_{A_s} = C_{A_l} H_A$$

**Equação 2.6**

Onde  $H_A$  é determinada para cada membrana recorrendo-se aos resultados dos ensaios de inchamento.

No centro da membrana ( $z = 0$ ) a concentração do reagente deve ser mínima:

$$\frac{dC_A}{dz} = 0$$

**Equação 2.7**

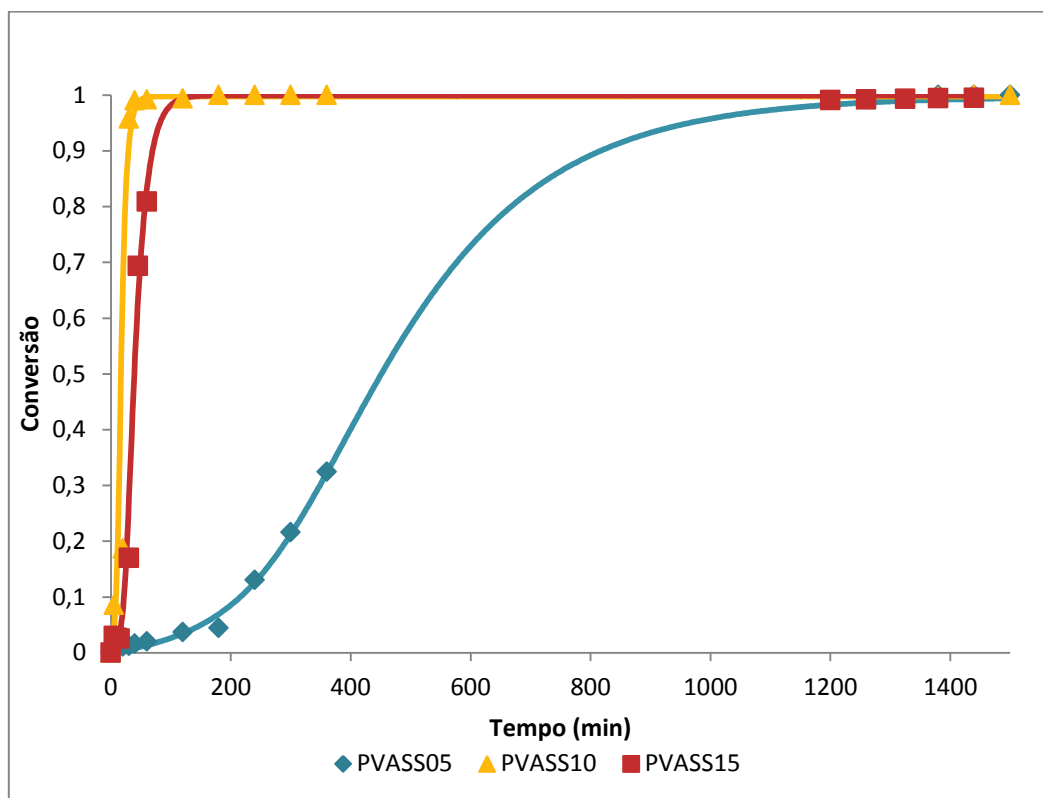
O modelo foi ajustado aos valores experimentais por alteração dos parâmetros  $\mathcal{D}_{e0}$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $K_e$ , para a membrana menos reticulada e fixando-se os valores obtidos de  $k$  e  $K_e$  para as restantes membranas.

Os valores dos parâmetros não ajustáveis do modelo, encontram-se representados na tabela que se segue e a determinação destes valores encontra-se no **anexo F.1**.

**Tabela 2.5 - Parâmetros não ajustáveis do modelo.**

Código da membrana	Massa de membrana na reacção (g)	Meia espessura (dm)	Densidade (g/dm <sup>3</sup> )	$H_A$	$H_B$	$\theta_B$	$\Delta$ (mol/g <sub>mem</sub> )	$C_{A0}$ (mol/dm <sup>3</sup> )
PVASS05	0,8	0,000797	2100	1,483	0,160	91,58	0,000811	0,252
PVASS10	0,8	0,0003	1875	1,066	0,220	91,58	0,00162	0,252
PVASS15	0,8	0,0011	1917	2,205	0,650	91,58	0,00243	0,252

Por forma a se resolver numericamente as equações diferenciais descritas acima (**Equação 2.1 a 2.5**) através das condições fronteira (**Equação 2.6 a 2.7**), desenvolveu-se um programa em MATLAB™ (em anexo), utilizando-se o método de Euler na integração da equação de balanço ao reactor.



**Figura 2.14 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada ao longo do tempo.**

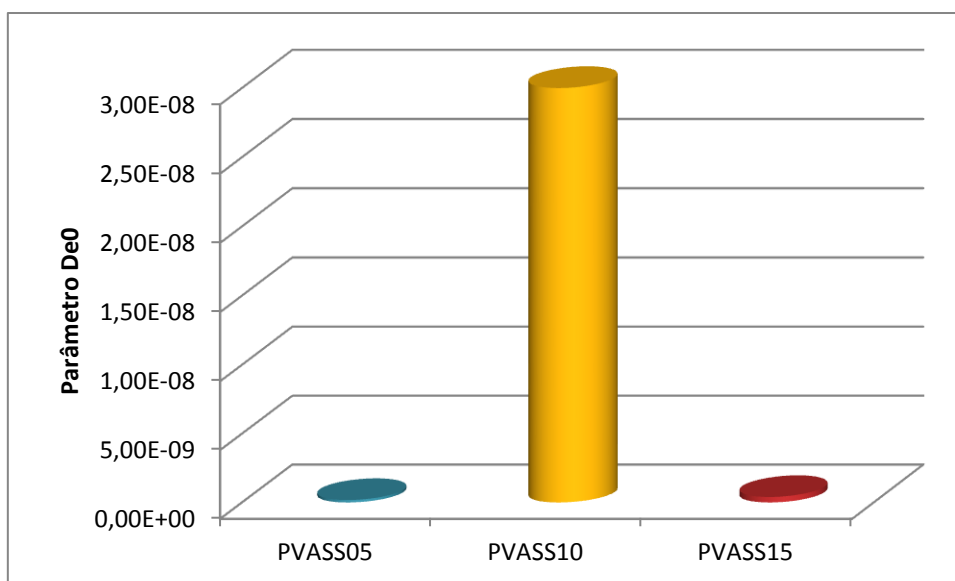
Na **figura 2.14**, é possível observar-se o ajuste da curva de conversão calculada (linha a cheio) aos pontos experimentais, para os testes catalíticos estudados na modelação cinética.

#### **2.2.3.3.1. Discussão de resultados da modelação cinética**

Nesta secção serão discutidos os resultados obtidos na modelação, relativamente aos parâmetros calculados: difusividade inicial,  $\alpha$  e  $\beta$ , correlacionando-os com as propriedades da membrana.

#### **Efeito da Carga de Catalisador/Reticulante**

As membranas estudadas na modelação cinética foram reticuladas com ácido sulfosuccínico. No entanto, este age tanto como catalisador, como reticulante.



**Figura 2.15 – Esterificação do ácido láurico catalisada pelas membranas de PVA reticuladas com ácido sulfosuccínico (PVASSxx). Efeito da reticulação na difusividade inicial.**

A difusividade inicial do ácido láurico nas membranas de PVA reticulado com ácido sulfosuccínico (PVASSxx) aumenta muito significativamente quando a reticulação aumenta de 5% para 10%, diminuindo também significativamente quando a reticulação aumenta de 10% para 15% (**Figura 2.15**). Tal comportamento pode ser atribuído ao facto do reticulante, a baixas reticulações, actuar como espaçador. De facto, as cadeias de PVA têm tendência a “colar-se” umas às outras através da formação de pontes de hidrogénio, o que dificulta enormemente a transferência de massa através da matriz de polímero, o que é reflectido por valores de difusividade muito baixos. A introdução dum reticulante, desde que a reticulação seja suficientemente baixa, permite afastar as cadeias de PVA, criando aberturas através das quais as moléculas do reagente (que são de grande dimensão) se podem difundir mais facilmente, o que se reflecte no aumento da difusividade efectiva. Porém, quando a reticulação aumenta para 15%, as cadeias de reticulante passam a constituir obstáculos à passagem das grandes moléculas de ácido láurico. Os próprios grupos sulfónicos podem estabelecer pontes de hidrogénio com grupos OH de outras cadeias, aumentando assim os obstáculos à transferência de massa. Tudo isto tem, como consequência, a diminuição da difusividade.

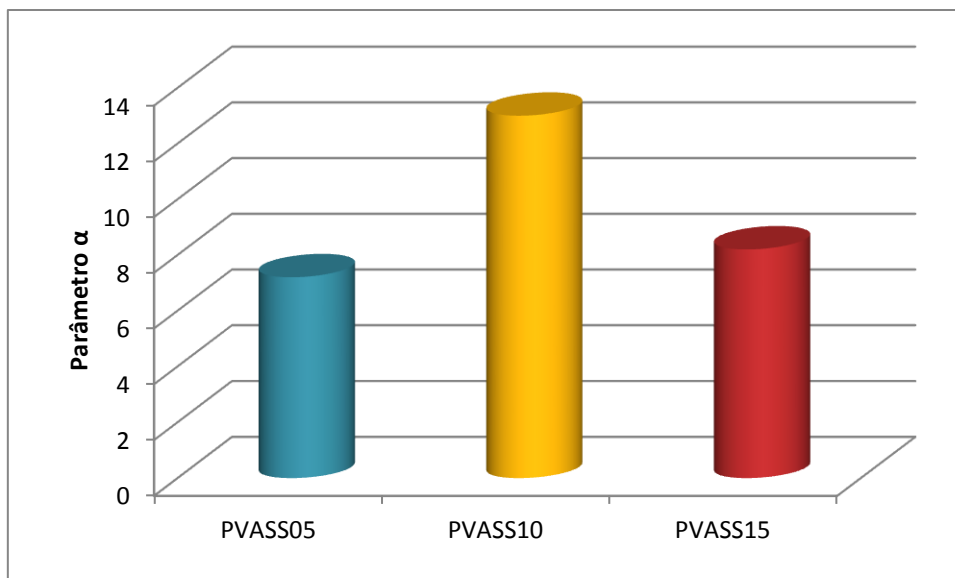


Figura 2.16 - Variação do parâmetro  $\alpha$  com a reticulação.

O parâmetro  $\alpha$  descrito na secção 2.2.3.3. estabelece o limite da expansão da difusividade do ácido láurico nas membranas, fixando-se o valor de  $De_0$ . Assim, devido à interacção das moléculas de água com as cadeias do polímero, intercalando-se nas pontes de hidrogénio inter-cadeias, a difusividade do reagente pode expandir-se no decorrer da reacção. A **figura 2.16** mostra que essa capacidade de expansão aumenta quando a reticulação aumenta de 5% para 10% e diminui quando a reticulação aumenta para 15%. Uma possível interpretação é que, a baixas reticulações, o aumento da reticulação facilita a penetração das moléculas de água e a sua intercalação entre os grupos OH das diferentes cadeias, levando ao seu afastamento progressivo (na prática isto corresponde a um inchamento – “swelling” no decurso da reacção). Para maiores reticulações, as cadeias do polímero passam a ser “seguras” pelas cadeias de reticulante e impedidas de se afastarem para além dum certo ponto (maior reticulação, menor “swelling”), o que se reflecte no menor valor do parâmetro  $\alpha$ , isto é, numa menor capacidade de expansão da difusividade.

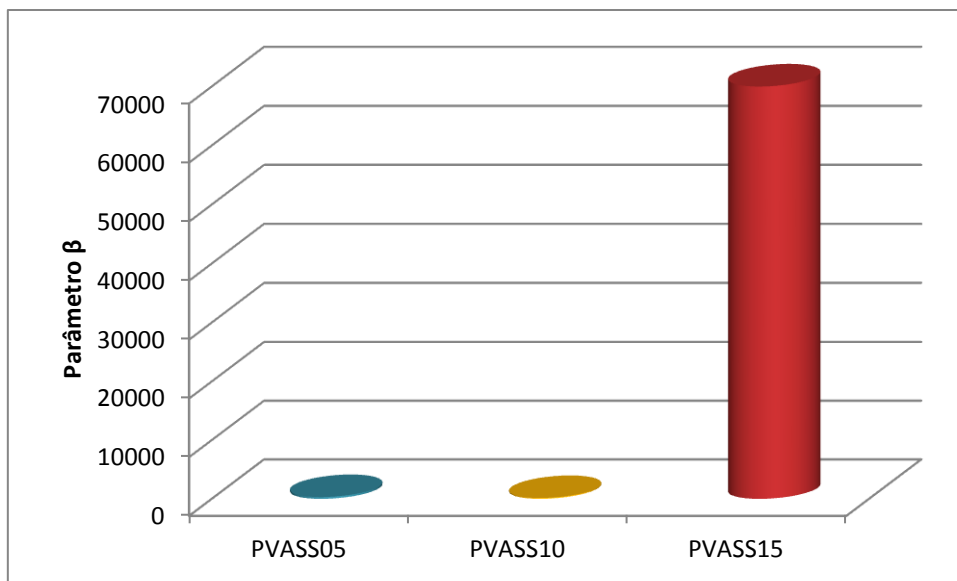


Figura 2.17 - Variação do parâmetro  $\beta$  com a reticulação.

O parâmetro  $\beta$  descrito na secção 2.2.3.3. estabelece a velocidade da expansão da difusividade, fixando-se os restantes parâmetros, traduzindo a facilidade de intercalação das moléculas de água entre os grupos OH das diferentes cadeias. O valor muito elevado deste parâmetro obtido com a membrana com 15% de reticulação, em comparação com as membranas com menores reticulações (**figura 2.17**), pode ser interpretado pela muito maior facilidade de intercalação das moléculas de água, no polímero mais reticulado.

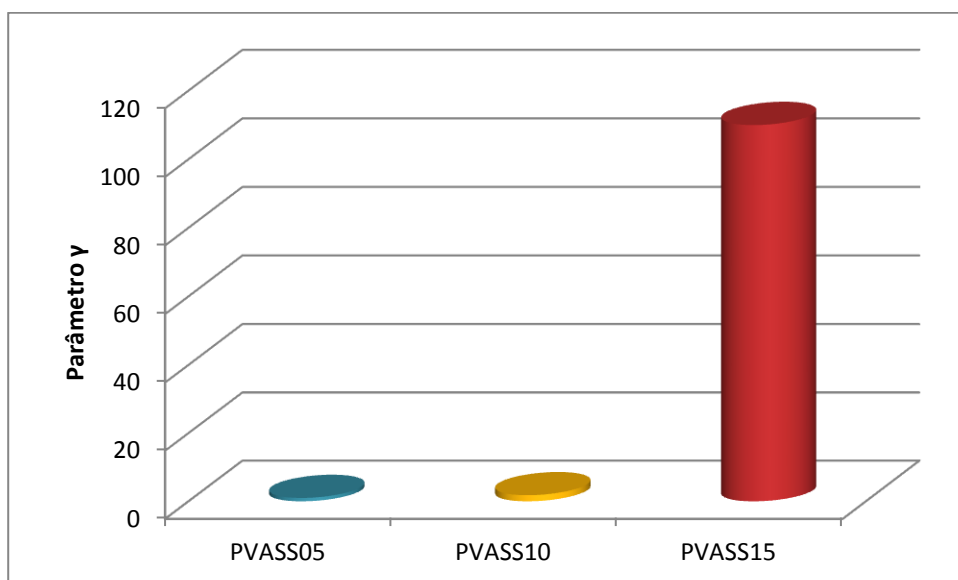


Figura 2.18 - Variação do parâmetro  $\gamma$  com a reticulação.

Na **figura 2.18**, é possível observar que o parâmetro  $\gamma$  aumenta, também, significativamente, para a membrana PVASS15, em comparação com as membranas menos reticuladas. Dado que este parâmetro está relacionado com o aumento da extensão do período de indução da curva de difusividade vs. conversão, uma possível interpretação será uma diminuição da eficácia das moléculas de água no afastamento das cadeias de PVA, no período inicial da reacção. De facto, as primeiras moléculas de água formadas, terão tendência a fixar-se nos espaços vazios junto às pontes de reticulante. Só com a produção de maiores quantidades de água, é que as moléculas passarão a competir com os grupos OH envolvidos nas pontes de hidrogénio intercadeias, passando a contribuir para o afastamento destas e, portanto, para o aumento da difusividade.

### 2.3. Conclusões

Os ensaios catalíticos, para as membranas reticuladas com ASS, revelaram que a actividade catalítica melhora com o aumento da reticulação devido ao aumento de grupos sulfónicos incorporados no agente reticulante.

Para as membranas com ASA e AS, em que a reticulação foi idêntica, verificou-se que o aumento da carga de catalisador encontra-se relacionado com a perda de actividade catalítica. Tal pode ser explicado pelo facto de o ácido sulfoacético, para elevadas cargas do mesmo, poder passar a criar barreiras à transferência de massa através da matriz do polímero.

Os testes de estabilidade efectuados às membranas revelaram que, da 1ª para a 2ª utilização, a perda de actividade não é muito significativa, podendo ser explicada pelo facto do ASS não ter esterificado completamente, resultando numa pequena quantidade de ácidos livres que lixiviaria para a solução durante a primeira utilização. No entanto, a perda de actividade da 2ª para a 3ª utilização já foi bastante significativa. Tal pode ser explicado pelo facto de poder existir uma reacção de transesterificação entre o metanol e o ASS ligado ao PVA, levando à perda de centros ácidos.

Para as membranas com diferentes cargas de ASA, a perda de actividade foi bastante acentuada na segunda utilização. Tal indica-nos que os grupos ácidos que deveriam ter esterificado com o PVA não o fizeram, acabando por lixiviar para a solução durante a 1ª utilização. Contudo, visto estes grupos ácidos permanecerem em solução, a perda drástica de actividade apenas se observa quando o meio de solução é mudado, isto é, na 2ª utilização das membranas.

Foi realizado um ajuste às curvas cinéticas experimentais dum modelo cinético-difusional, assumindo uma dependência exponencial entre a difusividade do ácido láurico e a concentração de água formada, o que permitiu correlacionar os parâmetros do modelo com as características das membranas. Em particular, foi evidenciado que o aumento da reticulação leva a um aumento da difusividade inicial, para baixas reticulações, provavelmente devido ao efeito espaçador do reticulante, mas um posterior aumento da reticulação leva à diminuição da difusividade inicial, provavelmente devido ao efeito de barreira criado pelo reticulante.

A capacidade de expansão da difusividade, calculada pelo modelo, evidencia que essa capacidade de expansão aumenta quando se aumenta a reticulação de 5% para 10% e diminui quando a reticulação aumenta para 15%. Uma possível explicação é o facto de, a baixas reticulações, o aumento da reticulação facilita a penetração das moléculas de água e a sua intercalação com os grupos OH presentes, levando a um afastamento progressivo. No entanto, para reticulações mais fortes, as cadeias de polímero passam a estar “seguras” pelo reticulante e impedidas de se afastarem além de um certo ponto.

A velocidade de expansão da difusividade obtida, mostrou um valor muito elevado para a reticulação de 15%, o que pode ser interpretado como uma maior facilidade das moléculas de água em se intercalarem com os grupos OH, para a membrana mais reticulada.

O parâmetro relacionado com o aumento da extensão do período de indução da curva de difusividade vs. Tempo também aumentou significativamente com o aumento da reticulação para 15%. Isto pode ser explicado por uma diminuição da eficácia das moléculas de água em afastarem as cadeias de PVA, no período inicial.



### 3. Membranas Poliméricas Compósitas

#### 3.1. Materiais e Métodos

Neste subcapítulo, são apresentados os métodos e os reagentes utilizados na preparação das membranas poliméricas compósitas. Três catalisadores diferentes foram criados e testados: PVA funcionalizado com ácido fosfotúngstico; PVA funcionalizado com ácido fosfotúngstico e reticulado com glutaraldeído; E ainda matrizes poliméricas carregadas com resina DOWEX.

##### 3.1.1. Reagentes utilizados

Na tabela seguinte são apresentados os reagentes utilizados tanto na preparação das membranas, como nos ensaios catalíticos:

**Tabela 3.1 - Lista de reagentes utilizados na síntese das membranas compósitas e na reacção de esterificação.**

	Reagentes	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Fabricante
<b>Síntese dos catalisadores</b>	PVA 99,9%	$(C_2H_4O)_x$	89.000-98.000	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5
	Ácido fosfotúngstico hidratado	$H_3O_4OPW_{12}$	2880,17	Fluka CAS: 12501-23-4
	Glutaraldeído solução 50%	$C_5H_8O_2$	100,12	Fluka CAS: 11-30-8
<b>Reacção de esterificação</b>	Metanol RPE	$CH_3OH$	32,04	Carlo Erba Reagents CAS: 67-56-1
	Undecano $\geq 99\%$	$C_{11}H_{24}$	156,31	SAFC CAS: 1120-21-4
	Ácido láurico, 98%	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	Aldrich CAS: 143-07-7

##### 3.1.2. Síntese das membranas poliméricas compósitas

###### 3.1.2.1. Matrizes de PVA carregadas com ácido fosfotúngstico

Nos subcapítulos seguintes é explicado a forma como foi realizada a síntese das membranas poliméricas compósitas.

###### 3.1.2.1.1. Matrizes de PVA não reticuladas

A preparação destas membranas, comparativamente com as membranas poliméricas homogêneas, descritas no capítulo anterior, decorreu de igual modo, com a diferença que se utilizou AFT na funcionalização da membrana, não sendo adicionado qualquer tipo de reticulante.

As quantidades utilizadas variaram consoante a carga de catalisador pretendia. Na tabela seguinte, são apresentados esses valores.

**Tabela 3.2 - Quantidade de ácido utilizado para as diferentes cargas de catalisador.**

Reagente	5%	10%	15%	20%
<b>Massa de ácido fosfotúngstico (g)</b>	0,08	0,16	0,24	0,32

#### **3.1.2.1.2. Matrizes de PVA reticuladas com Glutaraldeído**

Estas membranas, à semelhança das mencionadas no sub-capítulo anterior, foram produzidas de igual forma que as membranas poliméricas homogêneas. No entanto, tal como as anteriores, a membrana foi funcionalizada com AFT, tem sendo ainda reticulada com glutaraldeído.

Assim, adicionou-se inicialmente o AFT à solução de PVA, seguido do glutaraldeído. O restante procedimento foi semelhante ao das membranas mencionadas anteriormente.

Na tabela que se segue, apresentam-se as quantidades adicionadas de ácido e de glutaraldeído consoante as cargas de catalisador e reticulante, pretendidas.

**Tabela 3.3 - Quantidade de reticulante e carga de catalisador utilizado para a síntese das membranas.**

Reagente	15%	20%	25%
<b>massa de ácido fosfotúngstico (g)</b>	0,32	0,32	0,32
<b>Volume de glutaraldeído (g)</b>	1,05	1,40	1,76

A massa de glutaraldeído a ser adicionado à solução foi calculada tendo em conta o número de moles da quantidade de PVA utilizada. A quantidade de AFT adicionada foi calculada correspondentemente à carga de catalisador de 20%, relativamente aos resultados das membranas mencionadas no subcapítulo anterior.

#### **3.1.3. Caracterização dos catalisadores**

A caracterização dos catalisadores mencionados neste capítulo foi efectuada de igual forma que no capítulo 2. Realizaram-se medições de espessuras, ensaios de inchamento, FTIR e ensaios catalíticos.

## 3.2. Resultados e Discussão

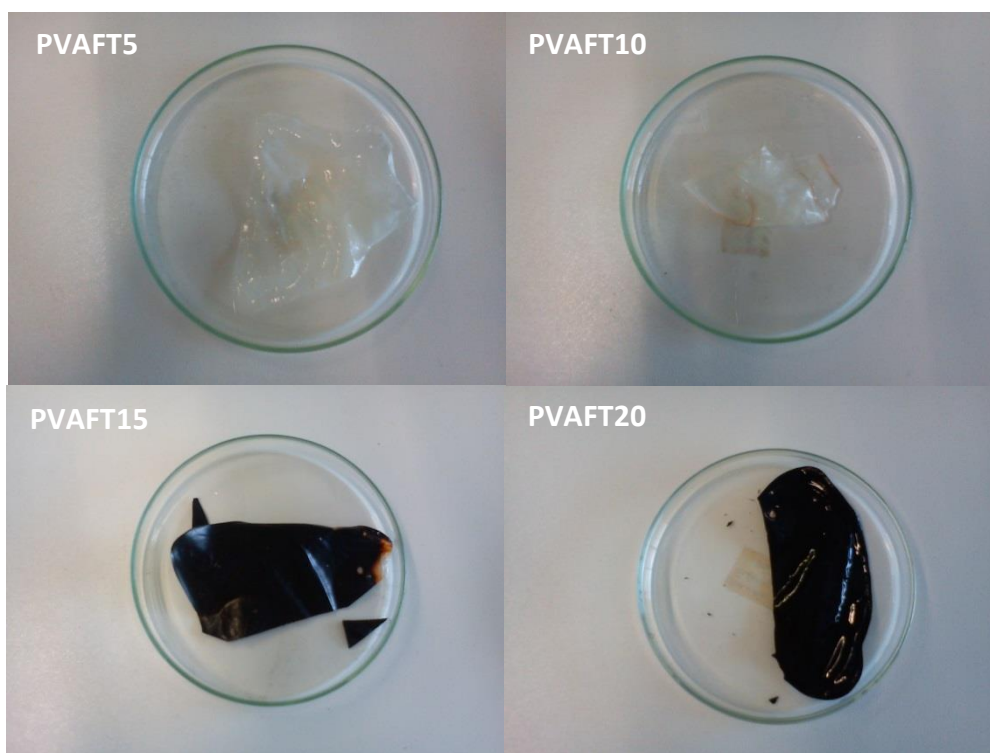
### 3.2.1. Preparação dos catalisadores

#### 3.2.1.1. Matrizes de PVA carregadas com ácido fosfotúngstico

O AFT foi utilizado, numa primeira tentativa, para funcionalizar o PVA. No entanto os resultados obtidos demonstraram que as membranas perdem actividade durante a 1ª utilização. Deste modo, decidiu-se refazer as membranas utilizando o mesmo ácido, mas reticulando com glutaraldeído, garantindo que o ácido se mantinha no interior da membrana.

##### 3.2.1.1.1. Matrizes de PVA não reticuladas

Ácido fosfotúngstico foi utilizado na funcionalização das membranas, criando-se diferentes graus de carga de catalisador, nomeadamente, 5%, 10%, 15% e 20%. Não se utilizou qualquer reticulante, de modo a se estudar o efeito da membrana somente funcionalizada com o ácido em questão.



**Figura 3.1 - Aspecto das membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico após vácuo e lavagem.**

Tal como se pode verificar pela **figura 3.1**, as membranas com menor carga de catalisador apresentavam uma cor translúcida, enquanto as de maior carga já se apresentavam semelhantes às do capítulo anterior.

A falta de cor das membranas com menor carga de catalisador pode ser explicada pelo facto de estas membranas não terem carga de catalisador suficiente para absorver luz visível, ao contrário das membranas com maior carga. Tal sugere assim que, quanto maior a carga de catalisador, maior será a absorção de luz do visível.

### 3.2.1.1.2. Matrizes de PVA reticuladas com glutaraldeído

Devido à elevada perda de actividade catalítica com as reutilizações, observada nas amostras apenas funcionalizadas com AFT, decidiu-se refazer as membranas utilizando o glutaraldeído como reticulante. Escolheu-se produzir membranas com a maior carga de catalisador (20%) das membranas referidas anteriormente, variando a quantidade de reticulante, em 15%, 20% e 25%.

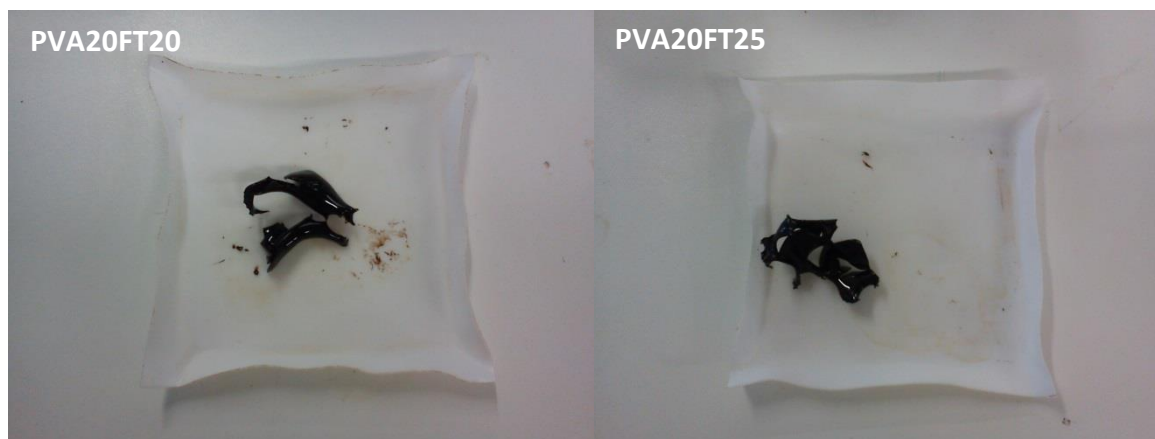


Figura 3.2 - Aspecto das membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico e reticuladas com glutaraldeído, após vácuo.

As membranas obtidas apresentavam-se muito espessas e rígidas. Em termos de coloração, observou-se a cor esperada.

### 3.2.2. Caracterização dos catalisadores

Neste subcapítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos catalisadores mencionados anteriormente.

Na **tabela 3.4** são apresentados os resultados obtidos para as membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico (PVAFT<sub>x</sub>) e para as membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico e reticuladas com glutaraldeído (PVA<sub>y</sub>FT<sub>z</sub>G).

Tabela 3.4 - Espessura das membranas, swelling e centros ácidos.

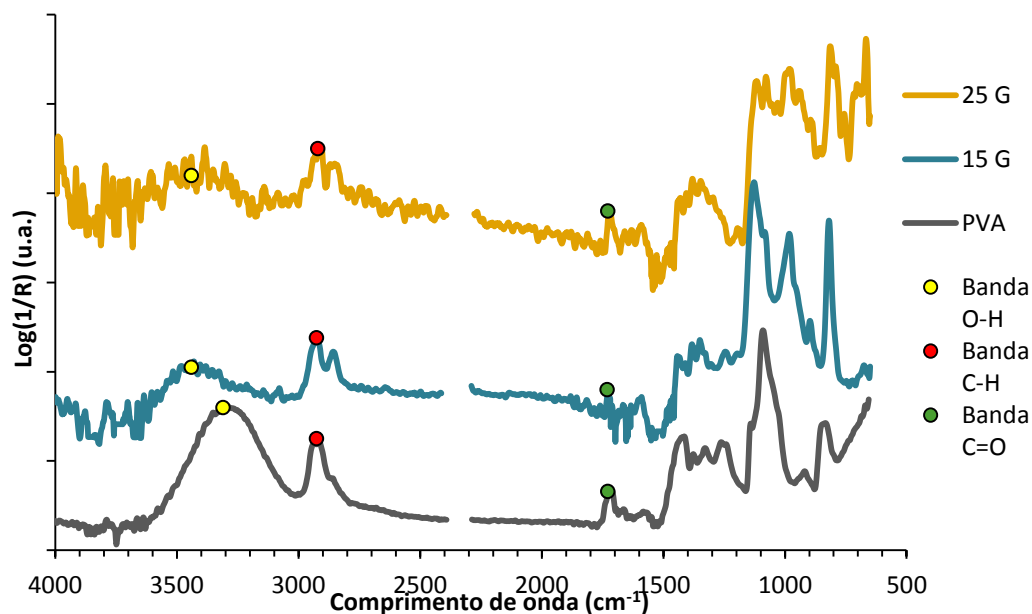
Membrana	%Carga de Catalisador	%Reticulação	Espessura (mm)	% Swelling		Centros ácidos <sup>a</sup>	
				Metanol	Ác.Láurico	Catalisador fresco	Catalisador usado
PVAFT <sub>x</sub>	5	-	0,2976	0,629	3,788	1,74E-06	2,10E-04
	10	-	0,2843	3,392	3,077	3,47E-05	1,59E-04
	15	-	0,2219	10,692	3,846	5,21E-05	1,44E-04
	20	-	0,2122	11,895	5,344	6,94E-05	1,23E-04
PVA <sub>y</sub> FT <sub>z</sub> G	20	15	1,1	9,513	1,550	6,94E-05	2,53E-04
	20	20	1,0	4,249	1,563	6,94E-05	2,71E-04
	20	25	1,3	3,992	1,515	6,94E-05	2,68E-04

<sup>a</sup> os centros activos foram determinados através de titulações ácido-base

Tal como mencionado anteriormente, os ensaios de inchamento permitem aferir a afinidade de um solvente. A determinação de centros ácidos permite saber a quantidade de grupos –OH disponíveis para se ligarem ao ácido.

Na **tabela 3.4**, é possível verificar que, para as membranas de PVAFT<sub>x</sub>, os resultados dos ensaios de inchamento revelam que, com o aumento da carga de catalisador, aumenta também o grau de inchamento, quer para o metanol, quer para o ácido láurico. Tal pode ser explicado pelo facto de as moléculas de AFT serem de grandes dimensões, implicando que causem um afastamento das cadeias poliméricas. E ao contrário dos reticulantes, o aumento da carga de heteropoliácido, mesmo que seja em grandes quantidades, não leva a um bloqueamento da passagem das moléculas entre as cadeias de PVA. No entanto, o ácido é facilmente lixiviado por não encontrar-se ligado covalentemente às cadeias de PVA, levando a uma rápida perda de actividade. Assim, de modo a se evitar esta lixiviação, decidiu-se reticular a membrana com glutaraldeído, limitando-se assim a mobilidade das moléculas de AFT na matriz do polímero.

Os resultados obtidos para os centros ácidos disponíveis na membrana fresca são os expectáveis, isto é, aumentam com o aumento de carga de catalisador. No entanto os resultados obtidos para as membranas já utilizadas nos testes catalíticos não fazem sentido, já que as membranas depois de usadas têm tendência a perder centros ácidos e não a ganhá-los, como é sugerido pelos resultados na **tabela 3.4**. Estes resultados podem ser explicados pela possibilidade do AFT ser decomposto pelo NaOH utilizado nas titulações, com destruição da estrutura de Keggin, levando a um consumo de base superior ao número de moles de protões ácidos existente no catalisador original. O procedimento mais correcto para a quantificação do AFT deverá ser a análise do metal.

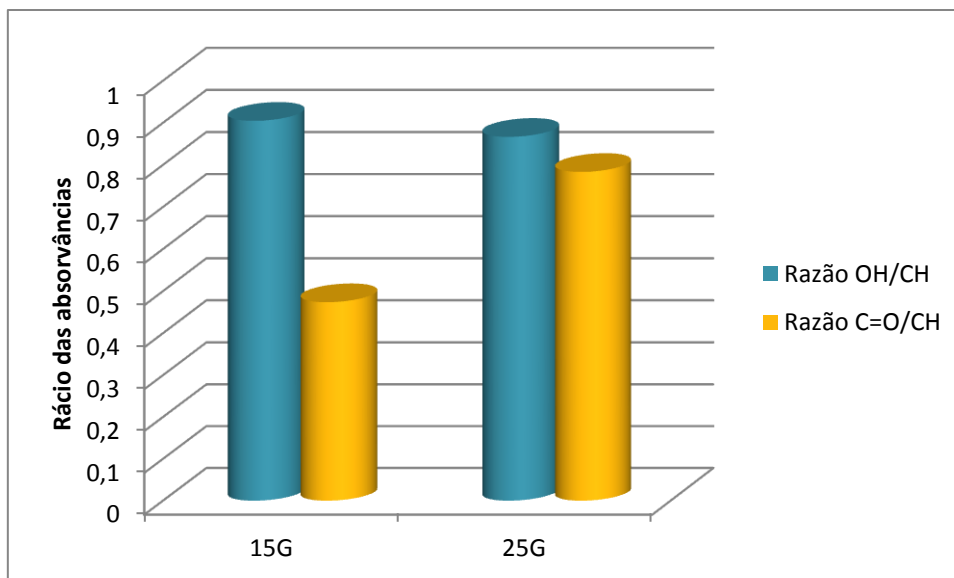


**Figura 3.3 - Espectros de FTIR para as membranas funcionalizadas com 20% de AFT reticuladas com diferentes percentagens de reticulação.**

Os espectros de FTIR obtidos para as membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico e reticuladas com glutaraldeído são mostrados na **figura 3.3**.

Contudo, a banda do C=O ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) deveria manter-se constante, dado que corresponde ao grupo acetilo presente devido ao PVA hidrolisado a 99% e que é independente da reticulação. Esta banda C=O poderia aumentar caso a reacção de reticulação não se dê por completo, ou seja, caso a ancoragem do agente reticulante ocorra apenas numa cadeia de PVA, ficando este ramificado com um grupo carbonilo.

Na **figura 3.4** apresentam-se os rácios das absorvâncias OH e C=O/CH para as amostras com 15% e 25% de reticulação com glutaraldeído.



**Figura 3.4 - Variação dos rácios das absorvâncias com a variação da percentagem de reticulação. 15G e 25G correspondem às amostras de membranas com 15% e 25% de reticulação, respectivamente.**

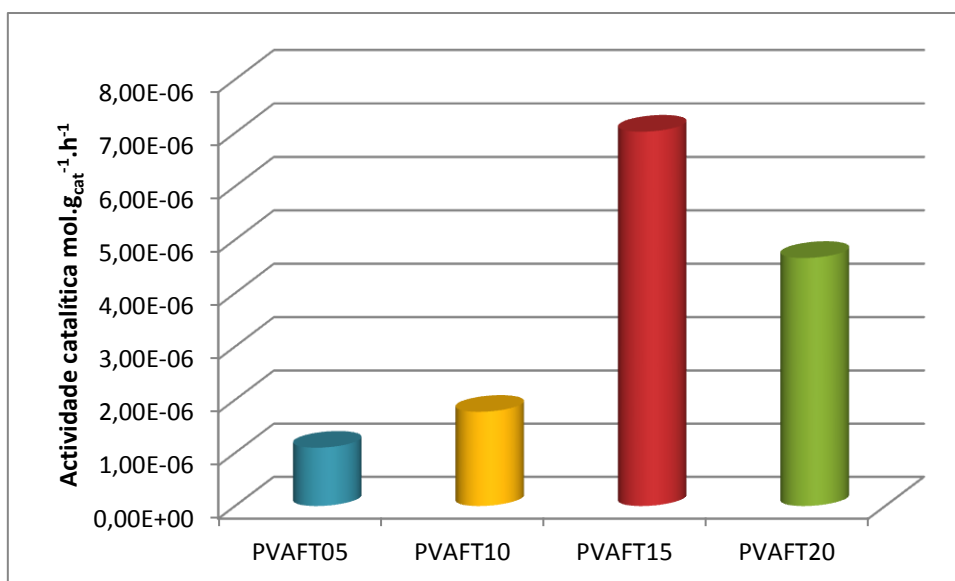
Na **figura 3.4**, é notável uma diminuição da razão das absorvâncias OH/CH quando se aumenta a quantidade de reticulante, o que confirma o aumento da reticulação. No entanto, o maior valor da razão de absorvâncias C=O/CH, observado para a membrana mais reticulada, indica a ocorrência de reticulação incompleta, ou seja, embora tenha havido um aumento de reticulação, nesta membrana relativamente à menos reticulada, a reticulação real é inferior à percentagem de reticulação calculada com base na quantidade de reticulante adicionada. Estes resultados são concordantes com os resultados obtidos por K. Figueiredo *et. al.* [31].

### 3.2.3. Testes Catalíticos

As membranas mencionadas neste capítulo foram testadas na reacção de esterificação do ácido láurico com metanol, em reactor *Batch*. De seguida serão apresentados os resultados da actividade catalítica para estas membranas.

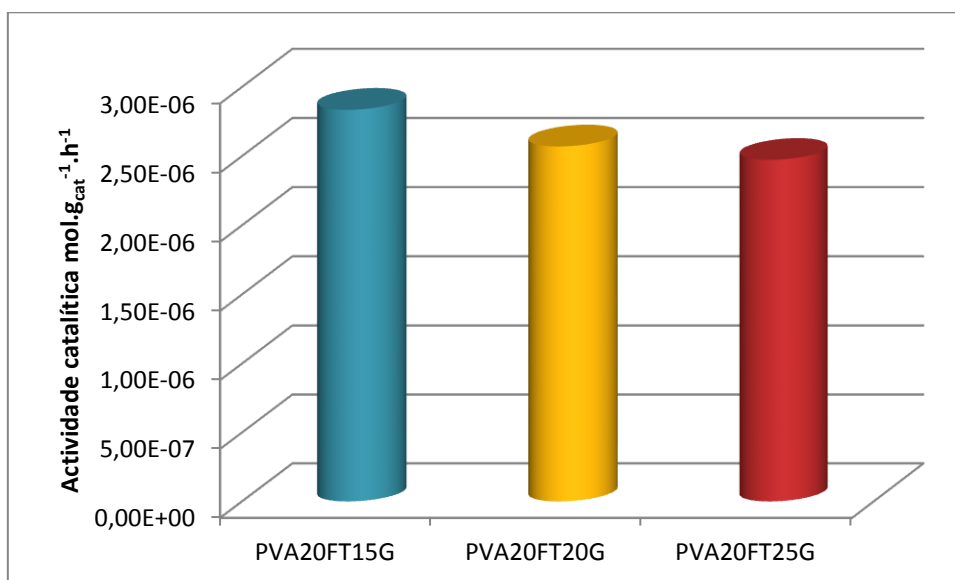
#### 3.2.3.1. Actividade catalítica

Por forma a se determinar a actividade global de cada um dos catalisadores, durante a reacção de esterificação, a actividade foi determinada como a velocidade máxima de reacção observada, calculada como o declive máximo da recta tangente à curva cinética. As curvas cinéticas referentes a estas membranas, encontram-se nos **anexos A.11 a A.14**.



**Figura 3.5 - Resultados da actividade catalítica para membranas funcionalizadas com ácido fosfotúngstico não reticuladas.**

Os resultados obtidos para a actividade catalítica (**figura 3.5**) não estão concordantes com os resultados obtidos para o número de centros ácidos da membrana fresca. Ou seja, a actividade deveria aumentar com o número de centros ácidos. Tal como fora explicado anteriormente, a molécula de AFT, devido às suas elevadas dimensões, permite o afastamento das cadeias poliméricas, e que, ao contrário do reticulante, não limitaria esse espaçamento à carga de catalisador. No entanto, para a carga mais elevada, o catalisador parece limitar a transferência de massa, levando a uma diminuição de actividade, em comparação com a membrana com 15% de carga.



**Figura 3.6 - Resultados da actividade catalítica para as membranas funcionalizadas com ácido fosfotungstístico e reticuladas com glutaraldeído.**

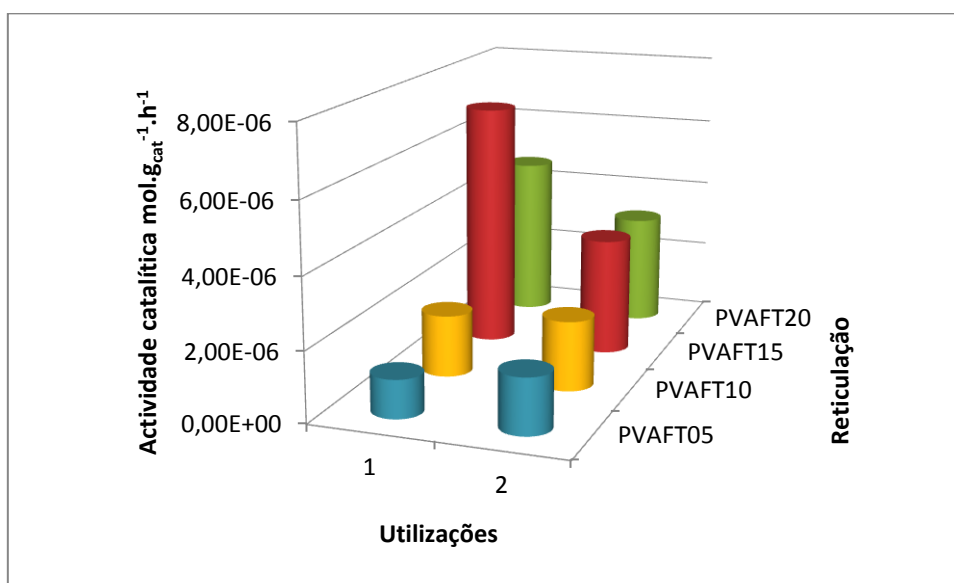
Os efeitos da reticulação foram estudados para 20% de carga de AFT (**figura 3.6**). Assim, tendo em conta que o número de centros ácidos não sofreu alterações, o esperado seria que a



actividade para a primeira utilização fosse idêntica. No entanto, os resultados parecem sugerir que, com o aumento da reticulação com glutaraldeído, a actividade catalítica tende a diminuir. O que poderá explicar esta situação consiste no facto do glutaraldeído poder criar barreiras à passagem de moléculas entre a cadeia polimérica, barreiras essas inexistentes nas membranas apenas funcionalizadas com AFT.

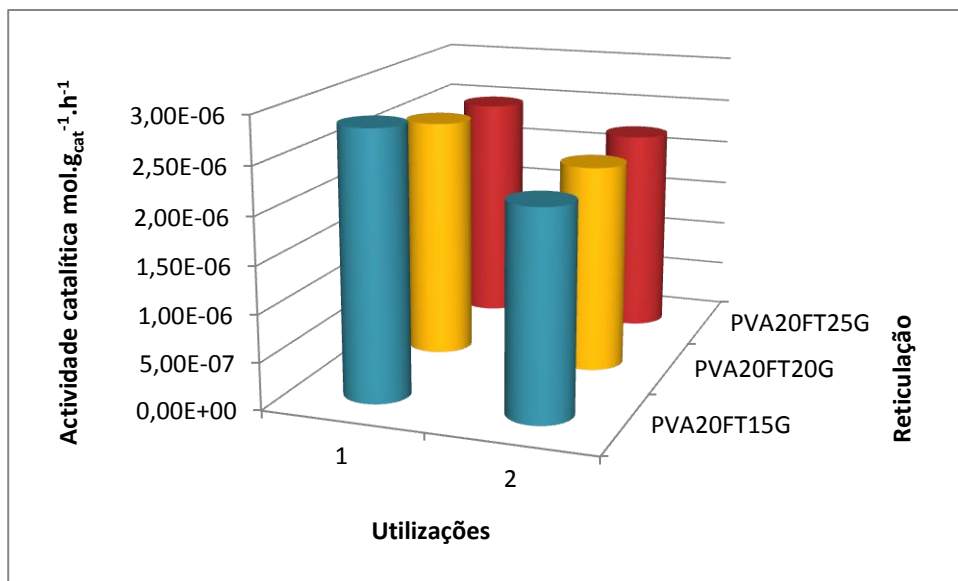
### 3.2.3.2. Testes de Estabilidade

A estabilidade catalítica das membranas funcionalizadas com AFT foi testada através da realização de dois ensaios consecutivos com a mesma amostra de catalisador. As curvas cinéticas referentes a estes resultados encontram-se em **anexo A11 a A14**.



**Figura 3.7 – Efeito da carga de catalisador na actividade catalítica.**

As membranas com menor carga de catalisador (5%, 10%) parecem ser razoavelmente estáveis, verificando-se mesmo um ligeiro aumento da actividade na segunda utilização (**figura 3.7**). Porém, para cargas de catalisador mais elevadas, observa-se uma significativa perda de actividade da primeira para a segunda utilização, o que sugere a ocorrência de lixiviação.



**Figura 3.8 - Actividade catalítica para as membranas funcionalizadas com AFT e reticuladas com glutaraldeído.**

No caso das membranas fortemente reticuladas com glutaraldeído (**figura 3.8**), observa-se que a estabilidade aumentou significativamente, registando-se apenas uma ligeira perda de actividade da primeira para a segunda utilização. Contudo, a introdução da forte reticulação conduz à diminuição da actividade catalítica, em comparação com os resultados das membranas não reticuladas, o que poderá explicar-se devido ao aumento das limitações difusionais.

### 3.3. Matrizes de PVA carregadas com Resina DOWEX e reticuladas por irradiação $\gamma$

Neste trabalho foram também estudadas as membranas de PVA carregadas com resina DOWEX. Nos sub-capítulos seguintes será explicada a forma como estas membranas foram elaboradas, bem como caracterizadas e, por fim, discutidos os resultados obtidos.

#### 3.3.1. Materiais e Métodos

##### 3.3.1.1. Reagentes utilizados

Na tabela que se segue apresentam-se os reagentes utilizados na preparação destas membranas, bem como na reacção de esterificação.

Tabela 3.5 - Reagentes utilizados na produção e reacção das membranas.

	Reagentes	Fórmula Molecular	Peso Molecular (g/mol)	Fabricante
Síntese dos catalisadores	PVA	$(C_2H_4O)_x$	89.000-98.000	Sigma-Aldrich CAS: 9002-89-5
	Resina DOWEX 50WX8 200-400 mesh	--	--	Aldrich
	Ácido Succínico	$C_4H_6O_2$	118,09	V.P. CAS: 110-15-6
	Ácido Adípico	$C_6H_{10}O_4$	146,14	Aldrich CAS: 124-04-9
Reacção de esterificação	Metanol RPE	$CH_3OH$	32,04	Carlo Erba Reagents CAS: 67-56-1
	Undecano $\geq 99\%$	$C_{11}H_{24}$	156,31	SAFC CAS: 1120-21-4
	Ácido láurico, 98%	$C_{12}H_{24}O_2$	200,32	Aldrich CAS: 143-07-7

##### 3.3.1.2. Síntese das membranas

Pesou-se 1,6 g de PVA e dissolveu-se em 20 ml de água destilada, durante 2 horas a 80 °C. Nesta solução suspenderam-se 0,5 g de resina DOWEX 50W X8, 200-400 mesh, e à suspensão adicionaram-se ácido succínico ou ácido adípico (para diferentes membranas), nas quantidades necessárias a 1 e 10% de reticulação. De seguida, deixou-se a mistura sob agitação magnética, durante 2 horas, a 50 °C, numa atmosfera fechada de azoto. Posteriormente submetram-se as suspensões a irradiação com raios gama com  $DR=0,5 \text{ kGy.h}^{-1}$ . Após irradiação, procedeu-se à inversão de fase em metanol, e lavaram-se as membranas com água destilada, deixando-se secar à temperatura ambiente, primeiramente, seguido de secagem a vácuo a 40 °C, durante 2 horas.

##### 3.3.1.3. Caracterização das membranas

Na caracterização destas membranas recorreu-se a análises de FTIR, SEM e a testes catalíticos. O FTIR foi utilizado da mesma forma que referido anteriormente.

### 3.3.1.3.1. Microscopia Electrónica de Varrimento

Foi efectuada microscopia electrónica de varrimento (SEM) às membranas carregadas com resina DOWEX. Para tal, utilizou-se um equipamento *Scanning Electron Microscope – Hitachi S-2400* operado a 15 kV.

### 3.3.2. Resultados e Discussão

#### 3.3.2.1. Caracterização das membranas

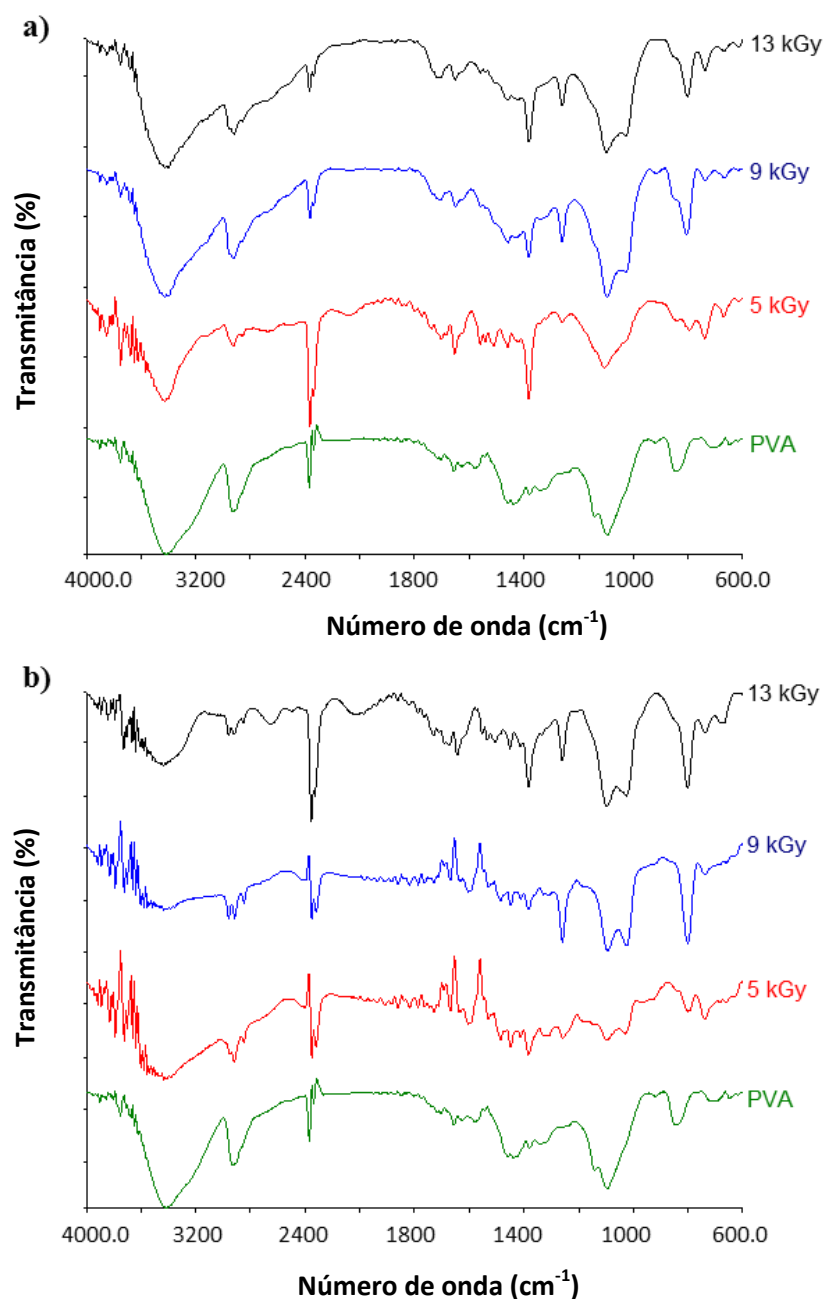
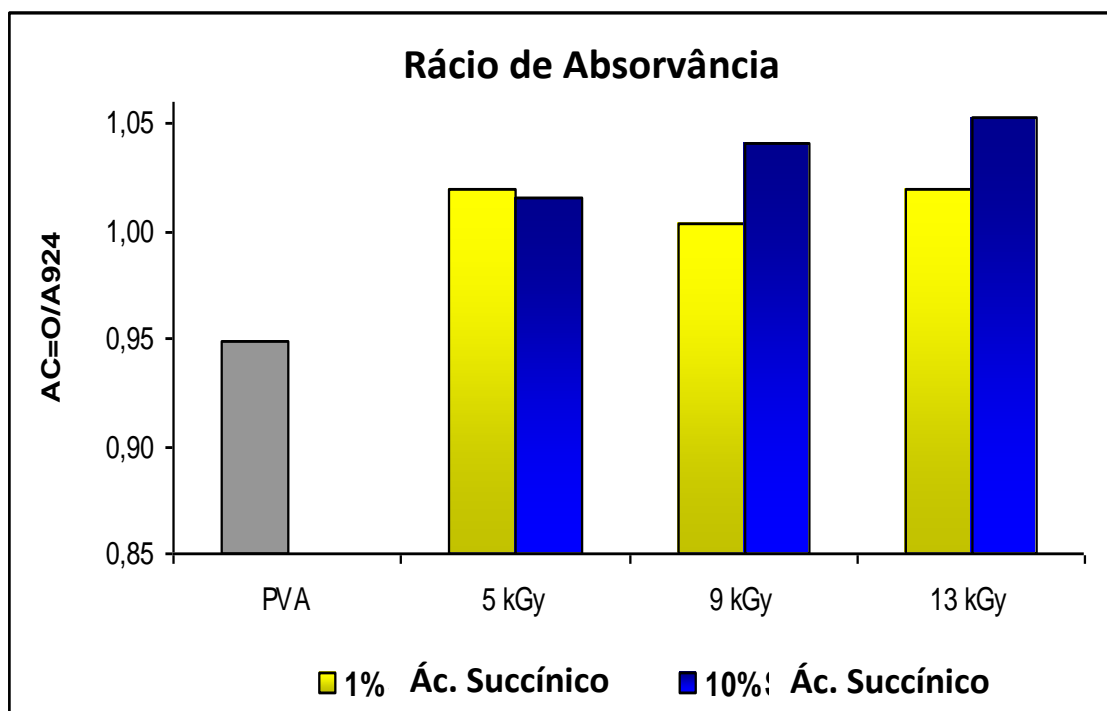
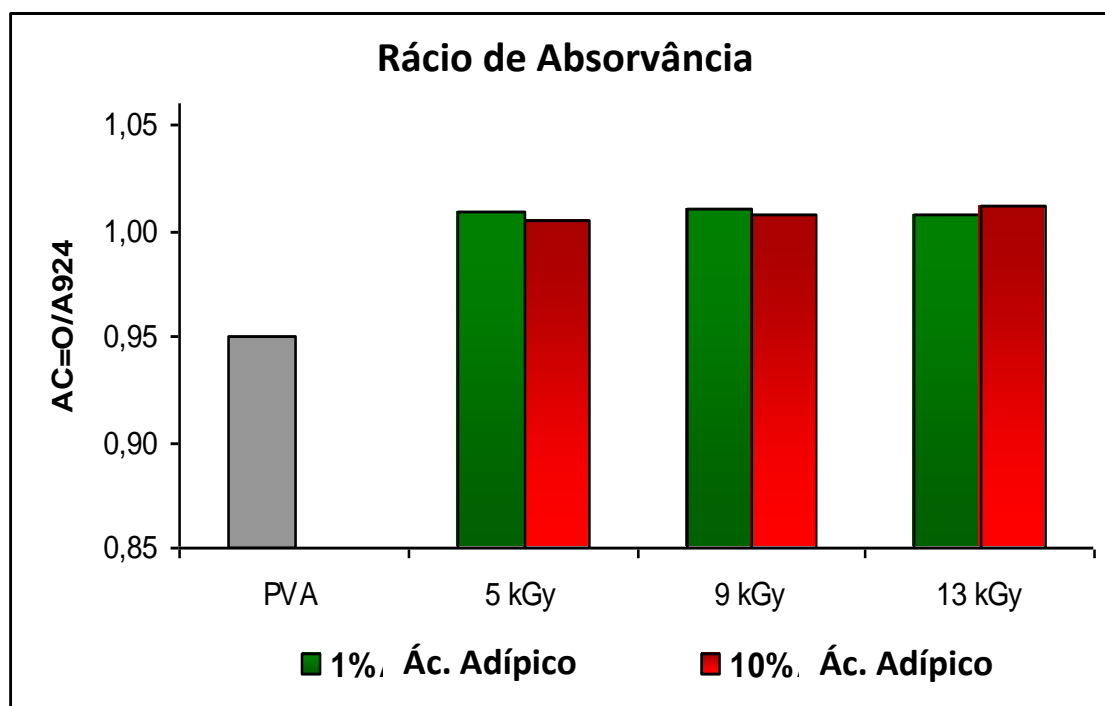


Figura 3.9 – a) Espectro de FTIR da membrana de PVA irradiada sem resina, reticulada com 10% da quantidade inicial de AS. b) Espectro de FTIR da membrana de PVA irradiada sem resina, reticulada com 10% da quantidade inicial de AA.

Os resultados obtidos com os espectros de FTIR revelam que a reticulação foi bem sucedida, quer para o caso do ácido succínico (**figura 3.9 a**)), quer para o caso do ácido adípico (**figura 3.9 b**)). Tal pode ser concluído devido à presença da banda de C=O a  $1735\text{ cm}^{-1}$ , banda esta referente ao éster formado durante a reacção. De notar que, com o aumento da reticulação, há um aumento da intensidade do pico.

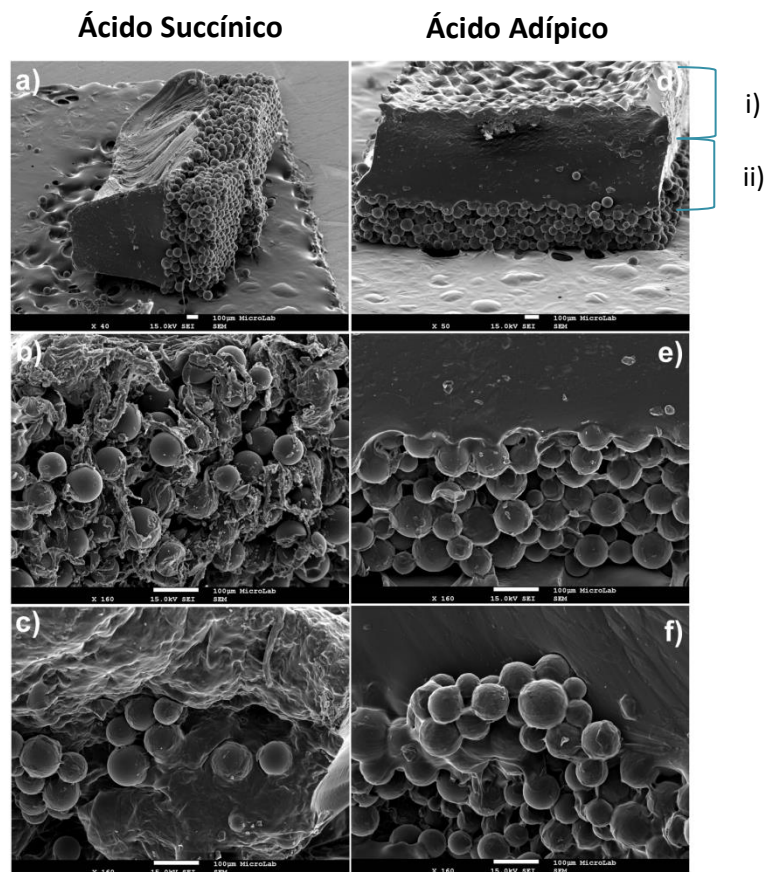


**Figura 3.10 - Rátios de absorvância para as membranas de PVA reticuladas com AS. Efeito da quantidade inicial de agente reticulante adicionado e da dose de radiação.**



**Figura 3.11 - Rádios de absorvância para as membranas de PVA reticuladas com AA. Efeito da quantidade inicial de agente reticulante adicionado e da dose de radiação.**

Nas **figuras 3.10 e 3.11** encontram-se os resultados para as razões de absorvância entre as bandas de C=O e uma banda da matriz a  $924\text{ cm}^{-1}$ , para ambos os casos de reticulação. Para a membrana com 1% de AS não se observa nenhum efeito significativo com o aumento da dose de irradiação de 5 kGy para 13 kGy. Porém, no caso da membrana com 15% de AS, a intensidade da banda de C=O aumenta com o aumento da irradiação, indicando o aumento da reticulação. No caso das membranas reticuladas com ácido adípico, o aumento da irradiação  $\gamma$  de 5 para 13 kGy parece não ter influência na reticulação.



**Figura 3.12** - Imagens da secção das membranas catalíticas de PVA reticuladas com 10% de AS e AA e diferentes doses de radiação. a) 5kGy; b) 5kGy; c) 5kGy; d) 5kGy; e) 13kGy; f) 13kGy. i) camada catalítica; ii) camada separativa.

A **figura 3.12** apresenta fotografias SEM das membranas compósitas PVA/DOWEX reticuladas com AS ou AA por irradiação gama. Esta técnica de reticulação, ao contrário da esterificação química, permite que a reticulação seja efectuada sem necessidade de se secar completamente a membrana, mantendo assim os volumes livres do polímero através dos quais se processa a transferência de massa. Esta técnica permitiu ainda a obtenção de membranas assimétricas, com uma clara separação entre a camada catalítica (**figura 3.12 di**) e a camada separativa (**figura 3.12 d ii**).

### 3.3.2.2. Testes Catalíticos

Neste subcapítulo são apresentados os resultados obtidos nas reacções de esterificação, para as reticulações e doses de radiação, bem como para a resina.

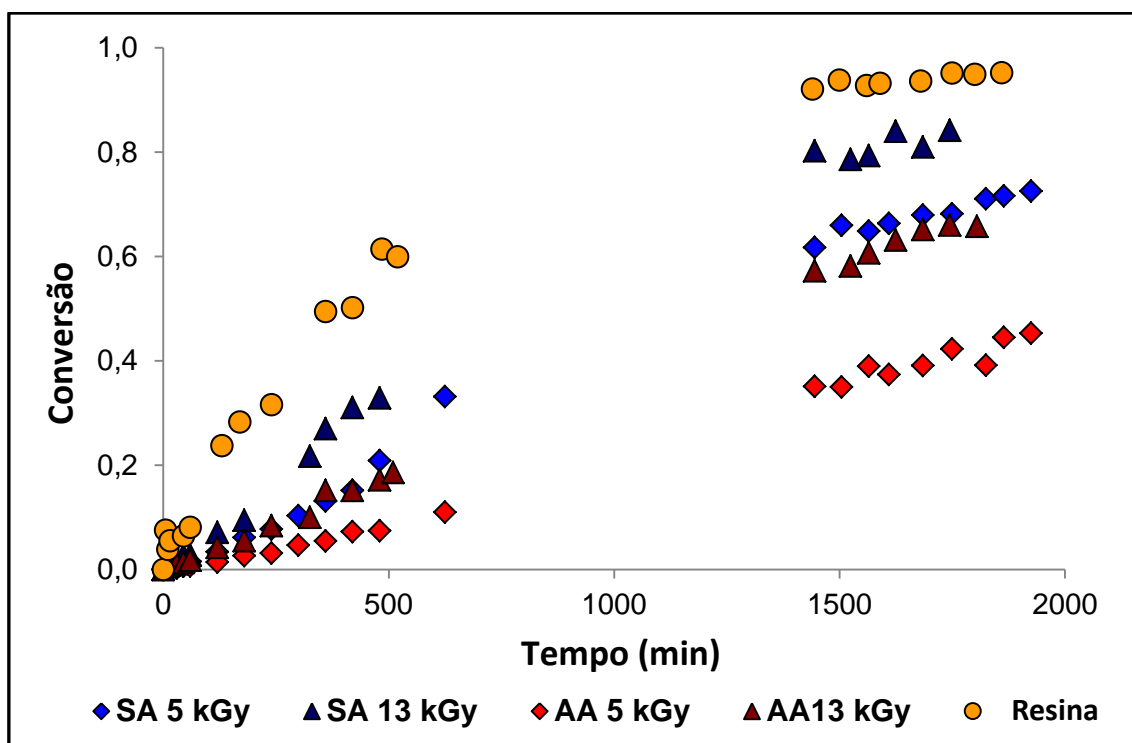


Figura 3.13 - Esterificação do ácido láurico em resina D50W8 e em resina D50W8 suportada em diferentes membranas de PVA.

Os resultados obtidos mostram que a actividade catalítica foi melhorando com o aumento da dose de radiação, tanto para o caso das membranas reticuladas com AS como para as membranas reticuladas com AA. Tal sugere que, com o aumento da dose de radiação, deverá haver um aumento da reticulação com aumento do efeito espaçador do reticulante, embora os resultados da caracterização por FTIR mostrem aumento da reticulação para o caso do AS. Aparte do caso da resina livre, os melhores resultados obtidos de conversão foram para as membranas reticuladas com ácido succínico.



### 3.5. Conclusões

Os resultados obtidos nos testes catalíticos para as membranas funcionalizadas com AFT não são concordantes com os resultados obtidos nos testes de titulação. Tal pode ser explicado pelo facto da molécula de AFT possuir grandes dimensões e levar a um afastamento das cadeias, tendo um comportamento semelhante ao do reticulante, mas sem o efeito limitante do excesso de reticulante.

Foram estudados os efeitos da reticulação com 20% de carga de AFT. Os resultados obtidos, mais uma vez, não foram concordantes com o número de centros ácidos calculados, sendo esperado que a actividade catalítica se mantivesse. No entanto, observa-se que a actividade tende a diminuir. Tal poderá ser explicado pelo facto do glutaraldeído possivelmente criar barreiras à passagem de moléculas que passam entre a cadeia polimérica, barreiras essas que não existiam nas membranas funcionalizadas apenas com AFT.

Os testes de estabilidades revelaram que, para as membranas com menor carga de catalisador (5%, 10%), a actividade catalítica permanece razoavelmente estável, verificando-se um ligeiro aumento da actividade na segunda utilização. Contudo, para cargas de catalisador mais elevadas, observou-se uma perda significativa de actividade da primeira para a segunda utilização, sugerindo a ocorrência de lixiviação.

Para as membranas reticuladas com glutaraldeído, a estabilidade da membrana aumenta significativamente, observando-se apenas uma perda ligeira de actividade da primeira para a segunda utilização. No entanto, a introdução da forte reticulação conduziu à diminuição da actividade catalítica, em comparação com os resultados das membranas não reticuladas, o que se deve, provavelmente, ao aumento das limitações difusivas.

No caso das membranas compósitas PVA/DOWEX, foi observado que a reticulação foi bem sucedida, tanto com AS e AD. Observou-se ainda que a irradiação gama como método de reticulação foi eficaz, permitindo obter membranas flexíveis. Na reacção de esterificação do ácido láurico, estas membranas foram bastante eficazes.

A actividade catalítica obtida depende da percentagem de reticulação, a qual, por sua vez, depende da dose de irradiação.

Os melhores resultados catalíticos foram obtidos com as membranas com ácido succínico. O aumento da dose irradiação de 5kGy a 13kGy leva a um ligeiro aumento da actividade catalítica das membranas. Este comportamento parece dever-se ao melhoramento das propriedades de transporte da membrana.

Os resultados obtidos em reactor batch são bastante promissores no que diz respeito à implementação de membranas catalíticas de PVA em pervaporação em reactores de membranas.

## 4. Conclusões Gerais

As membranas de PVA funcionalizado com ácido sulfosuccínico mostraram-se mais estáveis do que as funcionalizadas com ácido sulfoacético, mantendo a actividade em dois ensaios consecutivos em que foi usada a mesma amostra de catalisador, enquanto que estas últimas desactivam completamente logo no segundo ensaio. Esta desactivação das membranas PVA/AS é muito provavelmente devida à reacção de transesterificação que pode ocorrer entre o metanol e o ácido sulfoacético esterificado nos grupos OH do PVA.

A perda de actividade catalítica observada com as membranas de PVA/ASS num terceiro ensaio de reutilização, é provavelmente devida à deficiente esterificação do ácido sulfosuccínico nos grupos OH do PVA, como sugerido pelos resultados da caracterização por FTIR, pois a estabilidade deste catalisador tinha já sido observada por outros autores.

O ajuste dum modelo cinético-difusional aos resultados obtidos com as membranas PVASSxx permite concluir o seguinte:

- Os resultados obtidos são coerentes com a hipótese do aumento com a conversão, do valor da difusividade efectiva do ácido láurico, nas membranas, provavelmente devido à interacção das moléculas da água formada com a matriz do polímero.
- A variação da difusividade, tem lugar segundo três diferentes vertentes: capacidade máxima de expansão, velocidade da expansão até ao valor máximo e menor ou maior atraso na expansão da difusividade a baixas conversões.
- A reticulação do polímero tem um efeito pronunciado nos parâmetros acima referidos, observando-se que, para baixas reticulações, a capacidade de expansão do valor da difusividade aumenta com o aumento da reticulação, provavelmente por aumentar a capacidade de penetração das moléculas de água na matriz polimérica. Para reticulações elevadas, a capacidade de expansão da difusividade diminui, provavelmente porque o reticulante passa a impedir o afastamento das cadeias. Por outro lado, quer a velocidade do aumento da difusividade, quer o atraso desse aumento para as baixas conversões, aumentam para reticulações elevadas, provavelmente porque aumenta a capacidade de penetração das moléculas de água, mas também porque diminui a sua eficácia no afastamento das cadeias de polímero.
- A reticulação do polímero tem também efeitos pronunciados no valor da difusividade inicial, observando-se, a baixas reticulações, um aumento da difusividade com a reticulação, provavelmente devido ao efeito espaçador do reticulante, o qual afasta as cadeias do polímero umas das outras. A reticulações elevadas o aumento da reticulação leva à diminuição da difusividade, provavelmente devido aos obstáculos criados pelas cadeias de reticulante à difusão do reagente.

No que diz respeito às membranas poliméricas compósitas, verificou-se que para as membranas com menor carga de catalisador (5% e 10%), a actividade catalítica permanece razoavelmente estável, verificando-se um ligeiro aumento da actividade na segunda utilização. Contudo, não se verificou o mesmo para as membranas com maior carga de catalisador, observando-se uma perda significativa de actividade da primeira para a segunda utilização.

Para as membranas reticuladas com glutaraldeído verificou-se que a estabilidade aumenta significativamente, denotando-se apenas uma ligeira perda de actividade entre utilizações. No que diz respeito à actividade catalítica, os resultados não foram conclusivos devido à grande dimensão das partículas de catalisador utilizadas, que impossibilitou a comparação com os catalisadores não reticulados. Em trabalho futuro, terá todo o interesse a realização de ensaios com os catalisadores pulverizados, de modo a diminuir significativamente as limitações difusionais intraparticulares. Não foi possível fazer isto no laboratório, uma vez que não houve tempo suficiente para se triturar as membranas, bem como o facto de o triturador disponível se encontrar avariado.

Assim, tendo em conta estes resultados, só é possível comparar os catalisadores estudados neste trabalho no que diz respeito à sua estabilidade. Nomeadamente, verificou-se que as membranas com AFT e glutaraldeído foram as que apresentaram melhores resultados, já que ao fim da segunda utilização ainda apresentavam boas conversões. No entanto, seria necessário fazer mais ensaios catalíticos consecutivos para se confirmar a estabilidade da membrana. Também seria preferível que a reacção se desse além das 72h com que foram estudadas neste trabalho.

## 5. Bibliografia

1. Nigam, P.S. and A. Singh, *Production of liquid biofuels from renewable resources*. Progress in Energy and Combustion Science, 2011. **37**: p. 52-68.
2. Borugadda, V.B. and V.V. Goud, *Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**: p. 4763-4784.
3. Society, N.G., *Biofuels. The original car fuel*. <http://environment.nationalgeographic.com/environment/global-warming/biofuel-profile/>, Acedido em 1 de Março de 2013.
4. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production: A review*. Bioresource Technology, 1999. **70**: p. 1-15.
5. M.Canakci, J.V.G., *Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids*. American Society of Agricultural Engineers 2001. **44**: p. 1429-1436.
6. Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2006. **10**: p. 248-268.
7. Al-Zuhair, S., *Production of biodiesel: possibilities and challenges*. Biofuels, Bioproducts and Biorefining, 2007. **1**: p. 57-66.
8. Caetano, C.S., et al., *Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups*. Applied Catalysis A: General, 2009. **359**: p. 41-46.
9. Palligarnai T. Vasudevan, M.B., *Biodiesel production - current state of art and challenges*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, 2008. **35**: p. 421-430.
10. Schuchardt, U., R. Sercheli, and R.M. Vargas, *Transesterification of vegetable oils: A review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998. **9**: p. 199-210.
11. Caetano, C.S., et al., *Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica*. Catalysis Communications, 2008. **9**: p. 1996-1999.
12. Helwani, Z., et al., *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*. Applied Catalysis A: General, 2009. **363**: p. 1-10.
13. Kulkarni, M.G., et al., *Solid acid catalyzed biodiesel production by simultaneous esterification and transesterification*. Green Chemistry, 2006. **8**: p. 1056-1062.
14. Lotero, E., et al., *Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**: p. 5353-5363.
15. Ozdemir, S.S., M.G. Buonomenna, and E. Drioli, *Catalytic polymeric membranes: Preparation and application*. Applied Catalysis A: General, 2006. **307**: p. 167-183.
16. Vankelecom, I.F.J. and P.A. Jacobs, *Dense organic catalytic membranes for fine chemical synthesis*. Catalysis Today, 2000. **56**: p. 147-157.
17. Vankelecom, I.F.J., *Polymeric Membranes in Catalytic Reactors*. Chemical Reviews, 2002. **102**: p. 3779-3810.
18. Figueiredo, K.C.d.S., V.M.M. Salim, and C.P. Borges, *Synthesis and characterization of a catalytic membrane for pervaporation-assisted esterification reactors*. Catalysis Today, 2008. **133-135**: p. 809-814.
19. Teo, H.T.R. and B. Saha, *Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies*. Journal of Catalysis, 2004. **228**: p. 174-182.
20. Van der Bruggen, B., *Pervaporation Membrane Reactors*, in *Comprehensive Membrane* 2010, Elsevier B.V.: Katholieke Universiteit Leuven, Belgium. p. 135-163.
21. Liu, Q.L. and H.F. Chen, *Modeling of esterification of acetic acid with n-butanol in the presence of Zr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O coupled pervaporation*. Journal of Membrane Science, 2002. **196**: p. 171-178.

22. Korkmaz, S., et al., *Pervaporation membrane reactor study for the esterification of acetic acid and isobutanol using polydimethylsiloxane membrane*. Applied Catalysis A: General, 2009. **366**: p. 102-107.
23. Mansur, H.S., et al., *FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde*. Materials Science and Engineering: C, 2008. **28**: p. 539-548.
24. Hassan, C. and N. Peppas, *Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods*, in *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites* 2000, Springer Berlin Heidelberg. p. 37-65.
25. Pito, D.S., et al., *Hydrolysis of sucrose using sulfonated poly(vinyl alcohol) as catalyst*. Bioresource Technology, 2009. **100**: p. 4546-4550.
26. Castanheiro, J.E., et al., *Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups*. Applied Catalysis A: General, 2006. **311**: p. 17-23.
27. Guerreiro, L., et al., *Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes*. Catalysis Today, 2006. **118**: p. 166-171.
28. Rhim, J.-W., C.-K. Yeom, and S.-W. Kim, *Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using sulfur-succinic acid and its application to pervaporation separation of water-alcohol mixtures*. Journal of Applied Polymer Science, 1998. **68**: p. 1717-1723.
29. Rhim, J.-W., et al., *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*. Journal of Membrane Science, 2004. **238**: p. 143-151.
30. Guerreiro, L., et al., *PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis*. Catalysis Today, 2010. **156**: p. 191-197.
31. Figueiredo, K.C.S., T.L.M. Alves, and C.P. Borges, *Poly(vinyl alcohol) films crosslinked by glutaraldehyde under mild conditions*. Journal of Applied Polymer Science, 2009. **111**: p. 3074-3080.

## 6. Anexos

### 6.1. Anexo A – Curvas Cinéticas

#### Anexo A.1 – PVASS01

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS01 e suas reutilizações.

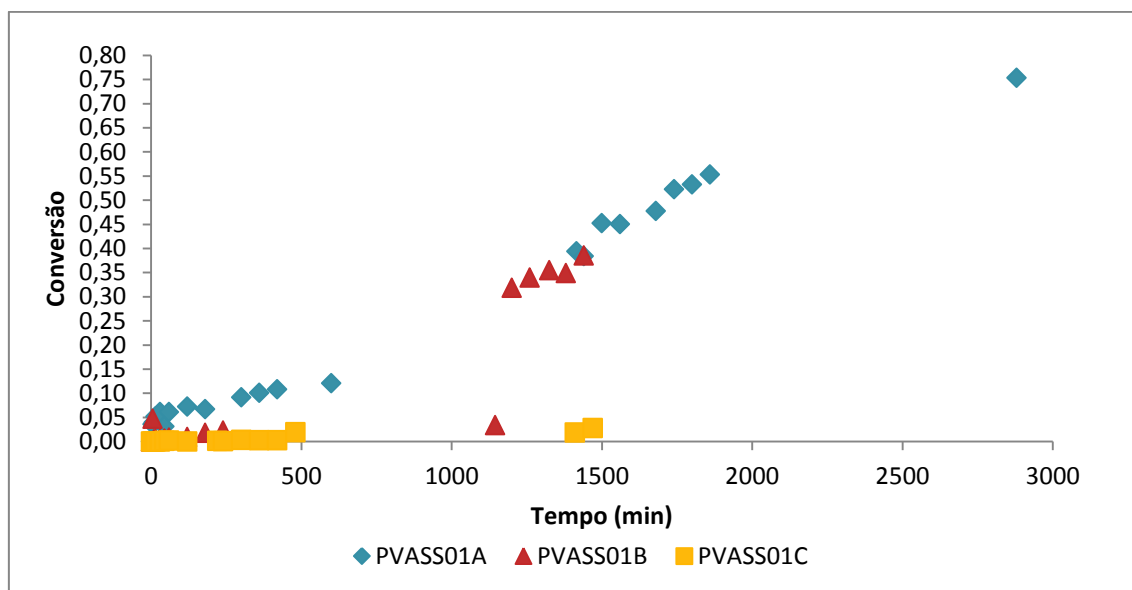


Figura 6.1 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS01.

## Anexo A.2 – PVASS02

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS02 e suas reutilizações.

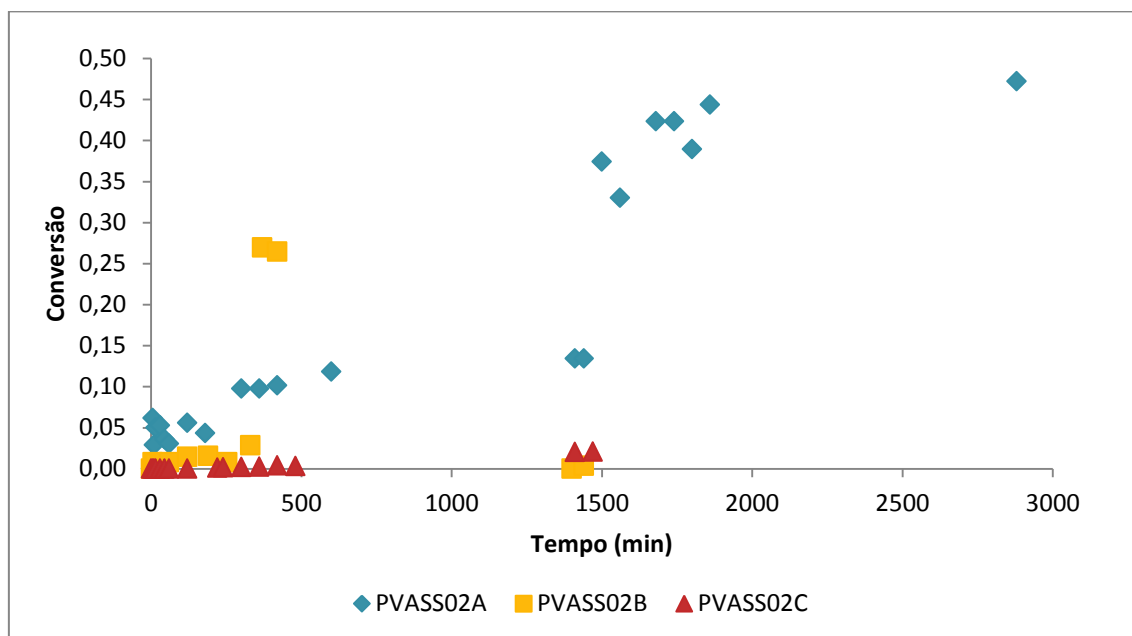


Figura 6.2 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS02.

### Anexo A.3 – PVASS03

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS03 e suas reutilizações.

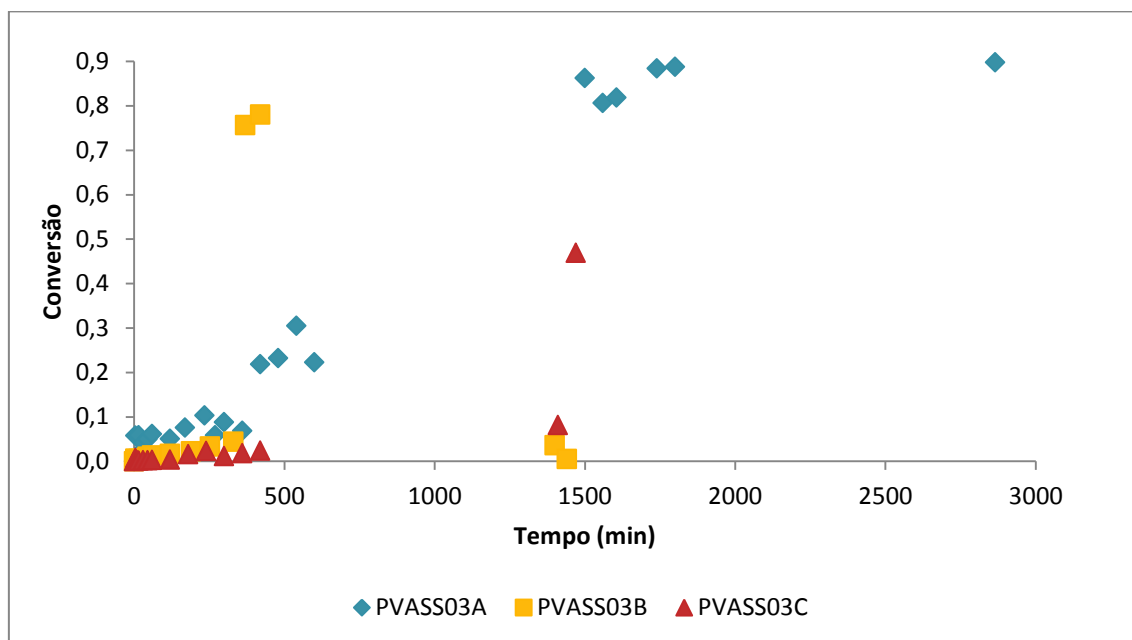


Figura 6.3 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS03.



#### Anexo A.4 – PVASS04

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS04 e suas reutilizações.

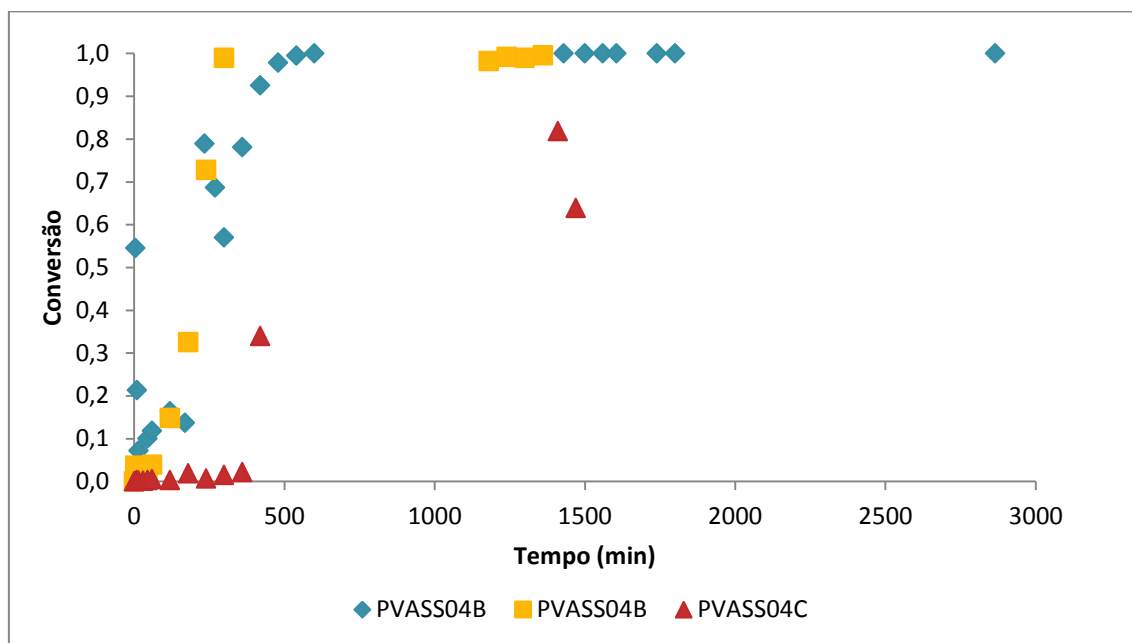


Figura 6.4 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS04.

## Anexo A.5 – PVASS05

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS05 e suas reutilizações.

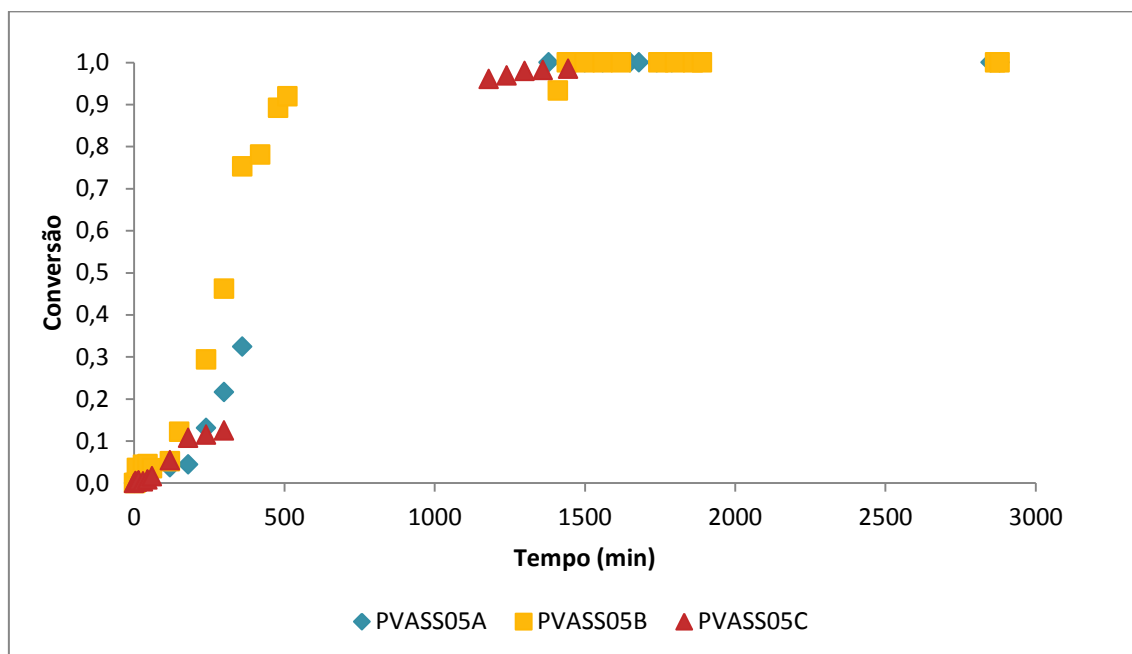


Figura 6.5 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS05.

## Anexo A.6 – PVASS10

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS10 e suas reutilizações.

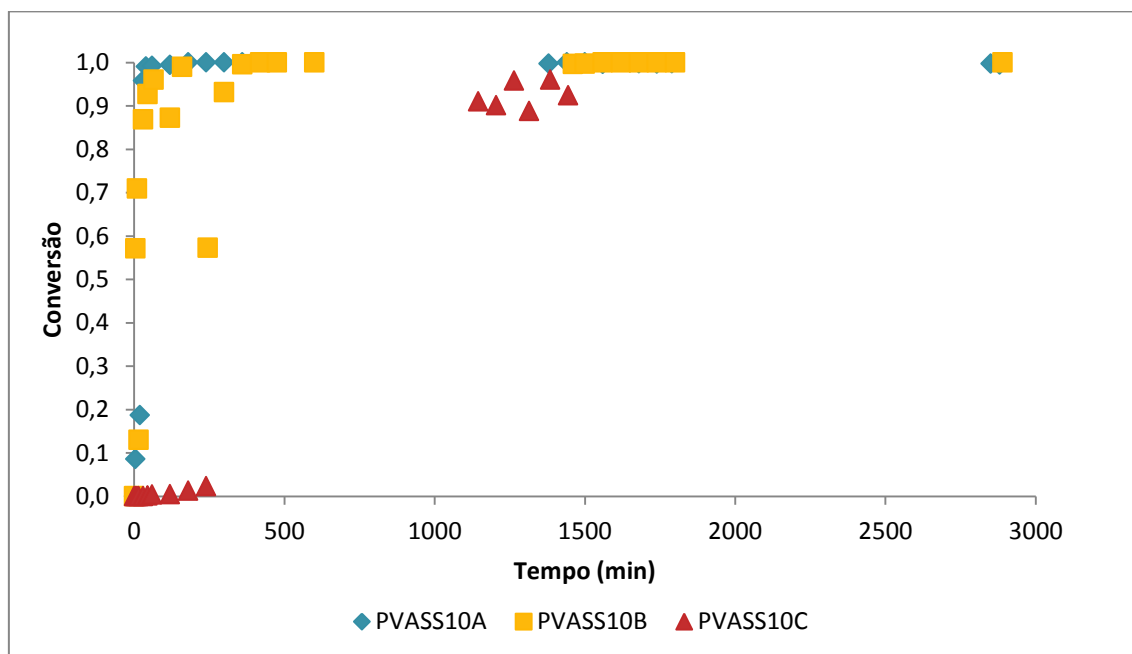


Figura 6.6 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS10.

## Anexo A.7 – PVASS15

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVASS15 e suas reutilizações.

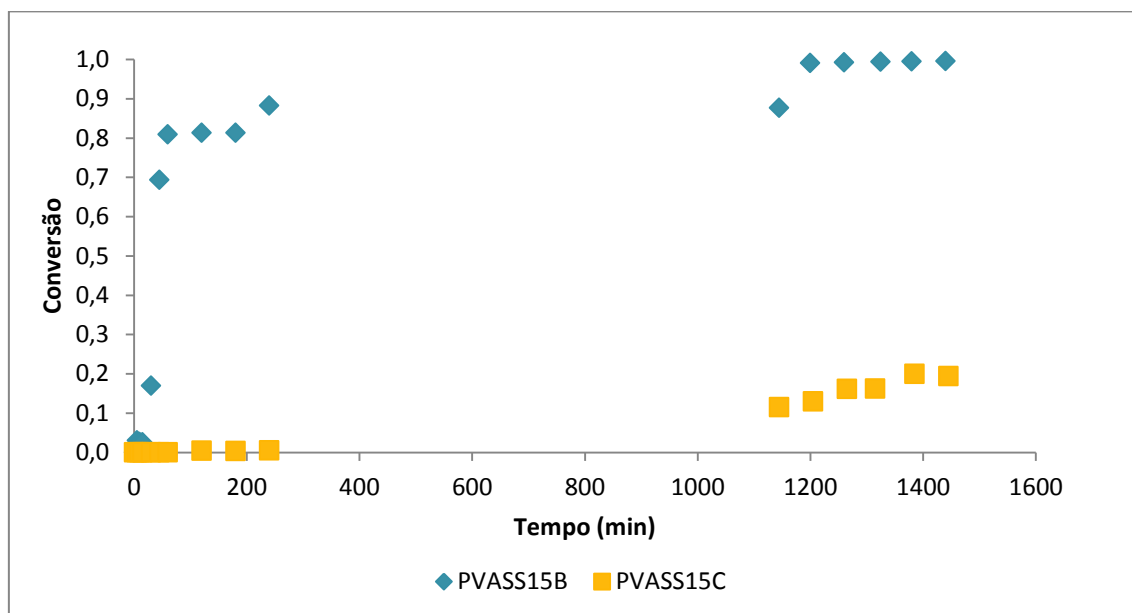


Figura 6.7 - Comparação das curvas cinéticas para PVASS15.

## Anexo A.8 – PVA5S15SA

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA5S15SA e suas reutilizações.

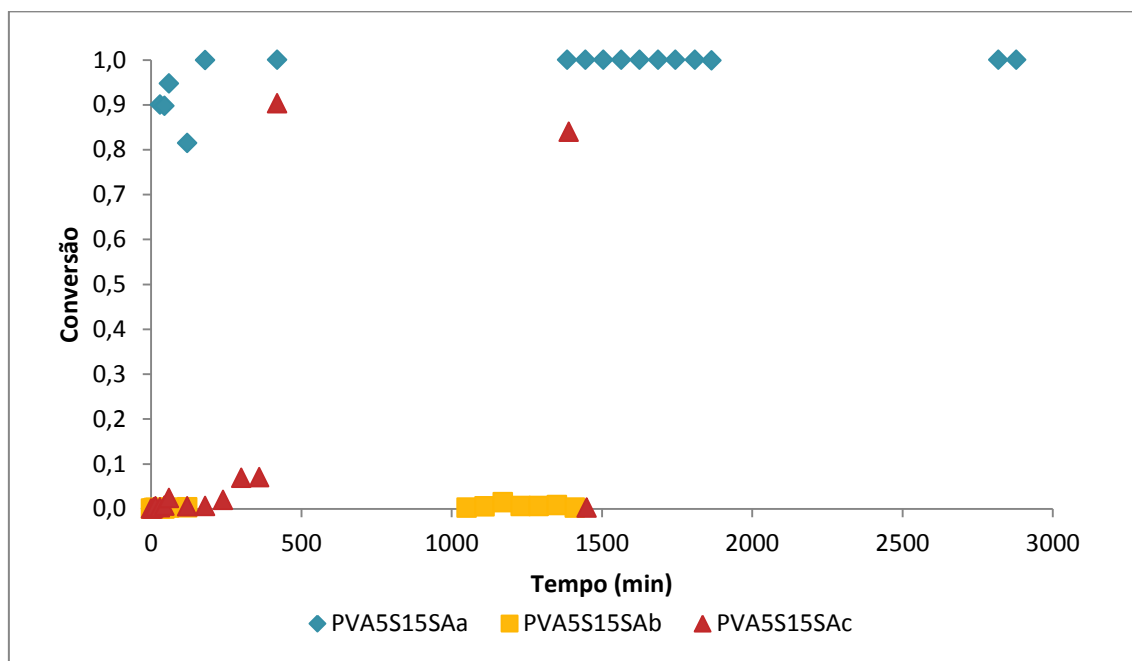


Figura 6.8 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S15SA.

## Anexo A.9 – PVA5S20SA

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA5S20SA e suas reutilizações.

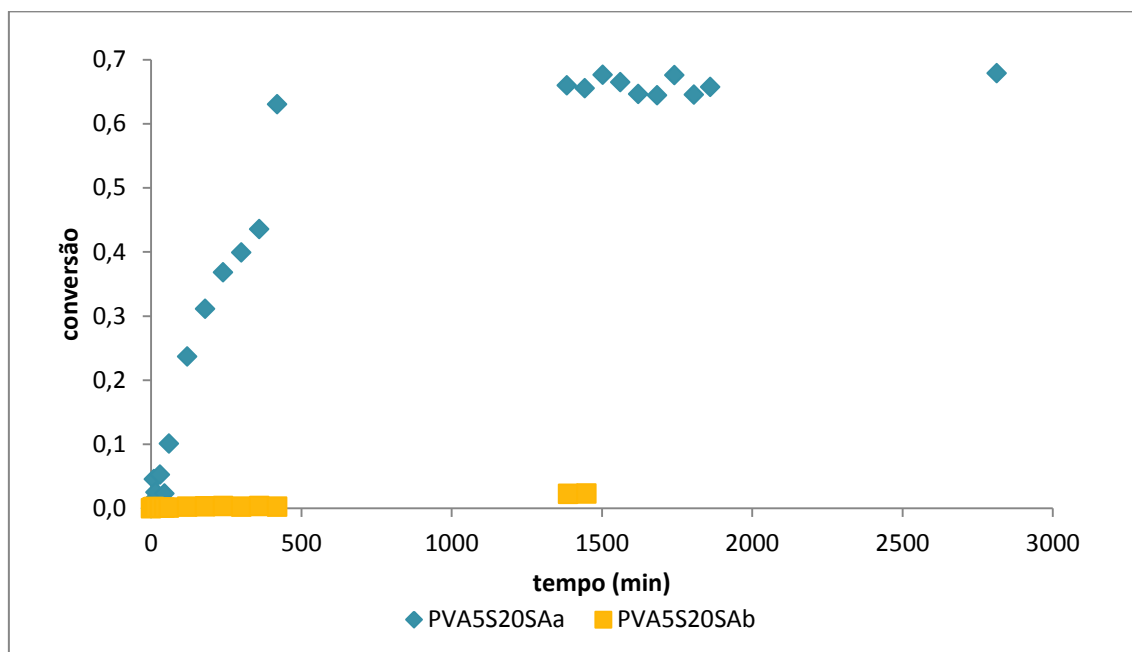


Figura 6.9 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S20SA.

## Anexo A.10 – PVA5S25SA

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA5S25SA e suas reutilizações.

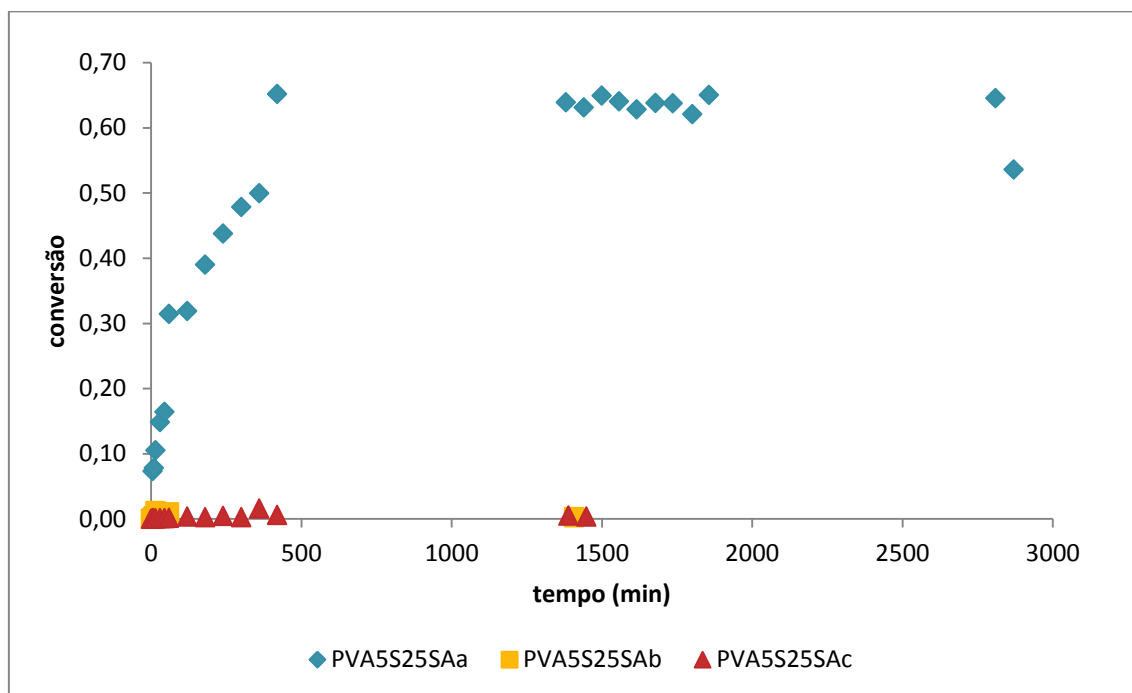


Figura 6.10 - Comparação das curvas cinéticas para PVA5S25SA.

## Anexo A.11 – PVAFT05

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVAFT05 e suas reutilizações.

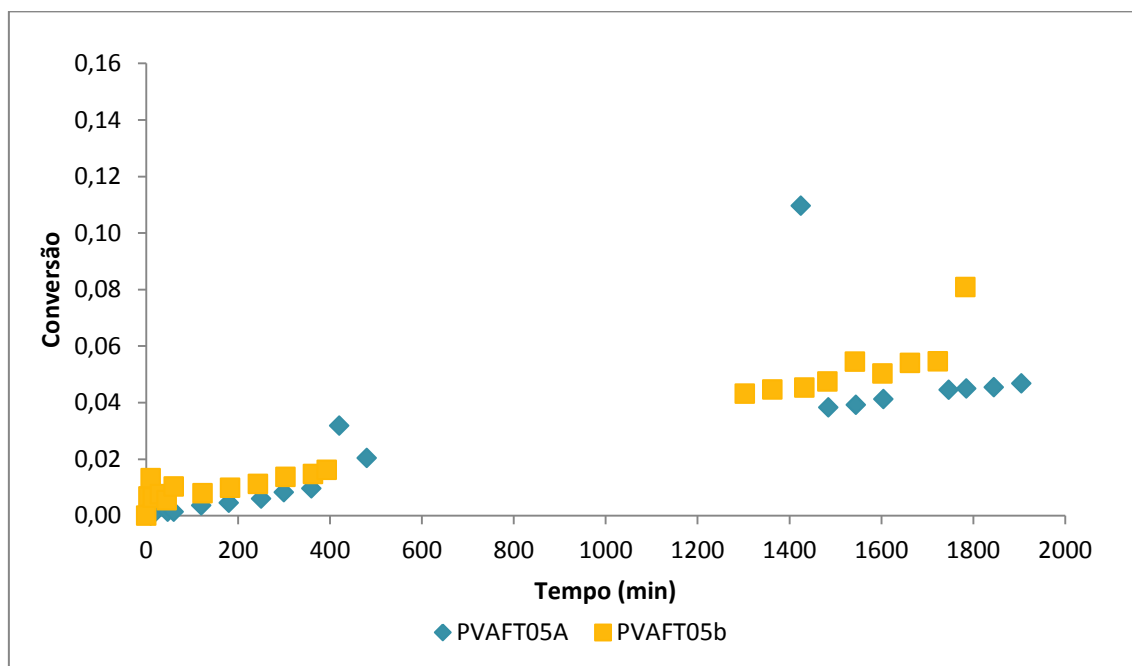


Figura 6.11 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT05.



## Anexo A.12 – PVAFT10

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVAFT10 e suas reutilizações.

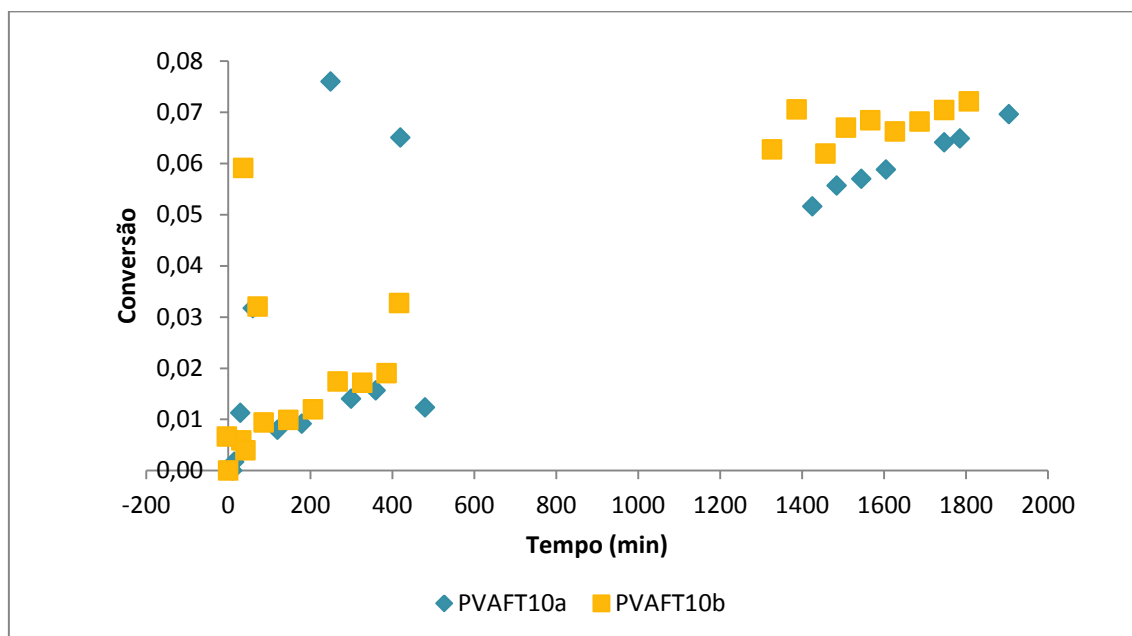


Figura 6.12 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT10.

### Anexo A.13 – PVAFT15

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVAFT15 e suas reutilizações.

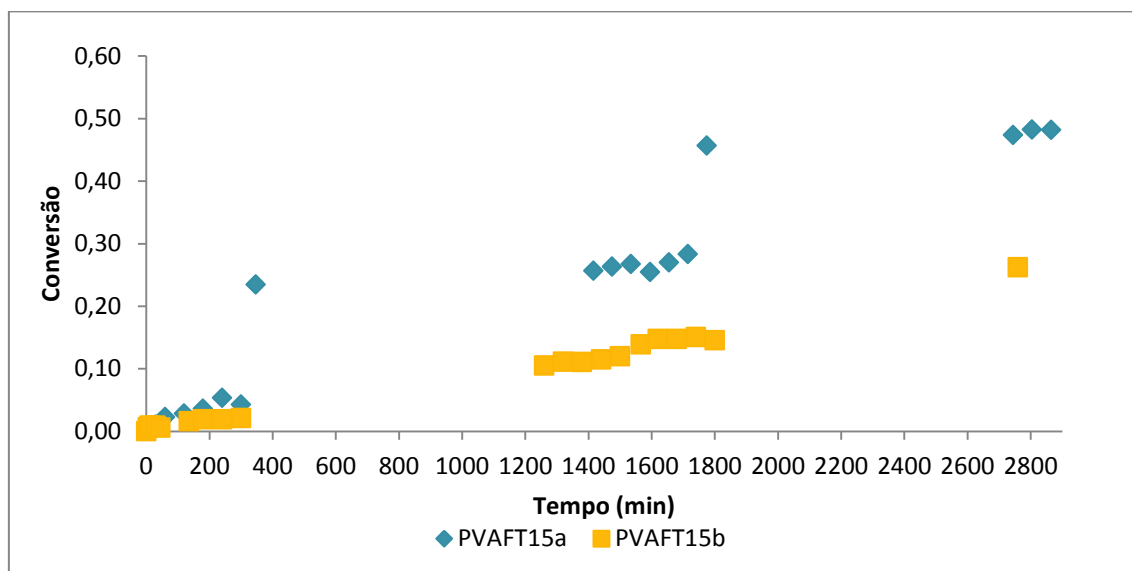


Figura 6.13 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT15.

## Anexo A.14 – PVAFT20

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVAFT20 e suas reutilizações.

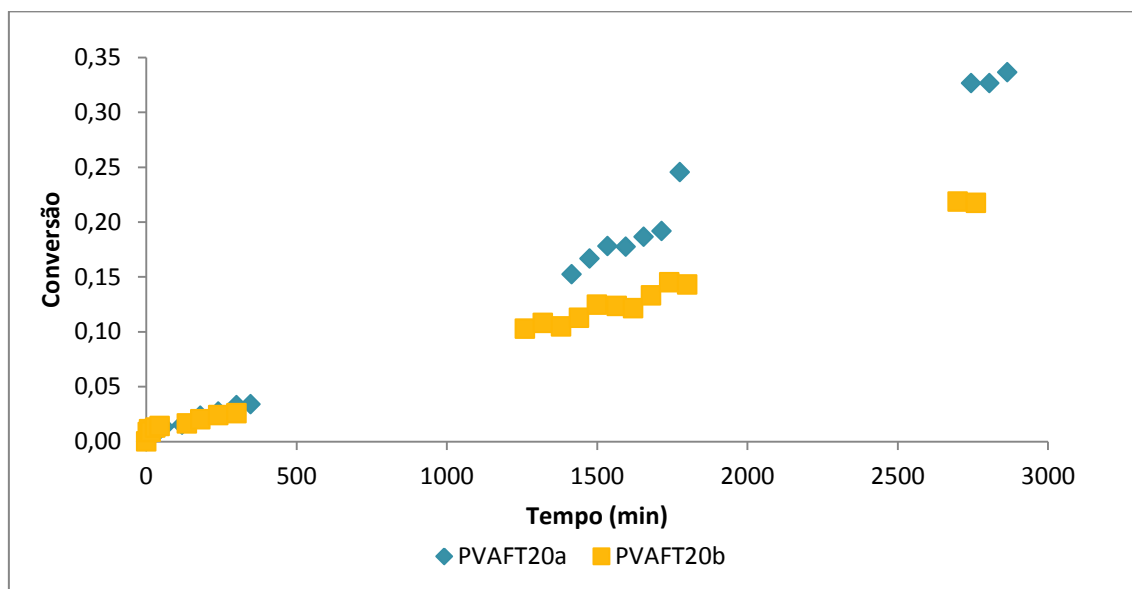


Figura 6.14 - Comparação das curvas cinéticas para PVAFT20.

### Anexo A.15 – PVA20FT15G

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA20FT15G e suas reutilizações.

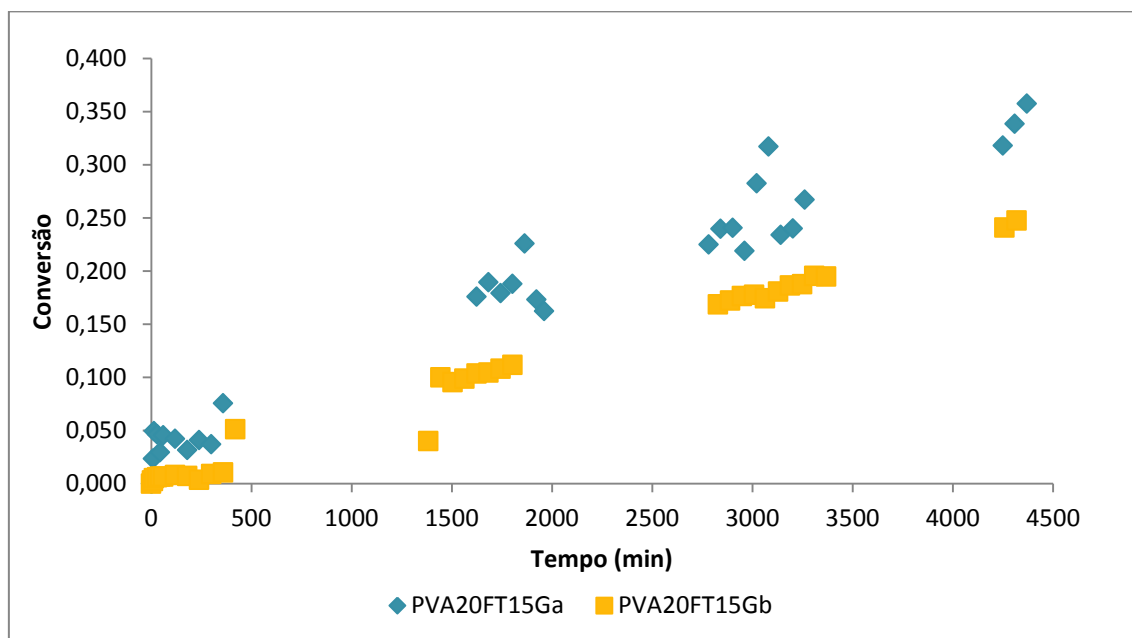


Figura 6.15 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT15G.

## Anexo A.16 – PVA20FT20G

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA20FT20G e suas reutilizações.

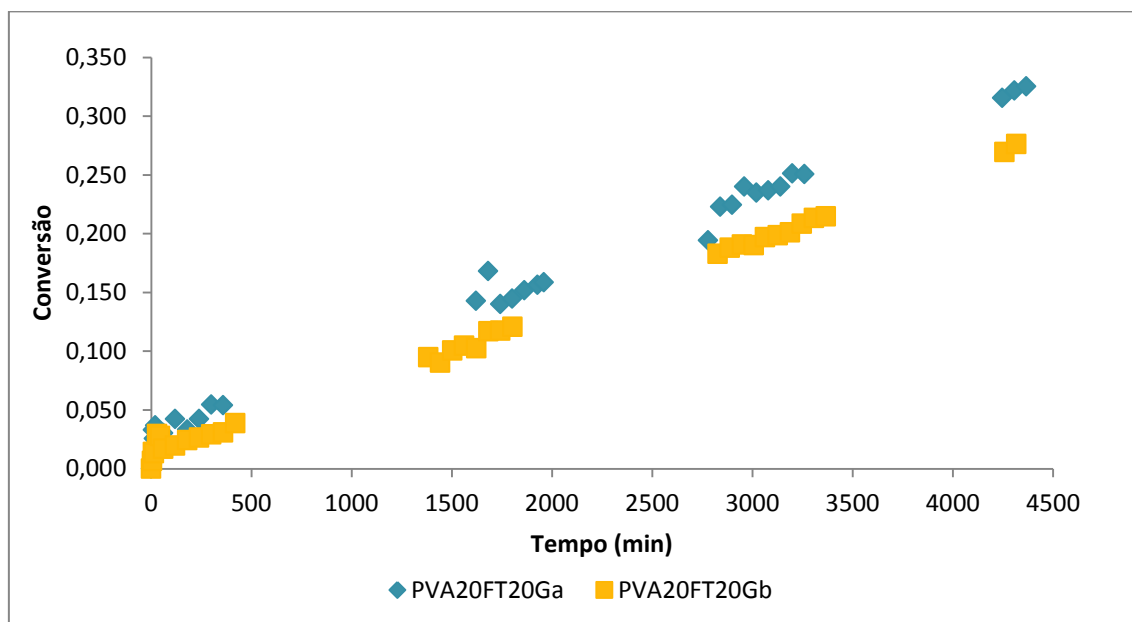


Figura 6.16 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT20G.

### Anexo A.17 – PVA20FT25G

Nesta secção, apresentam-se as curvas cinéticas para a utilização da membrana PVA20FT25G e suas reutilizações.

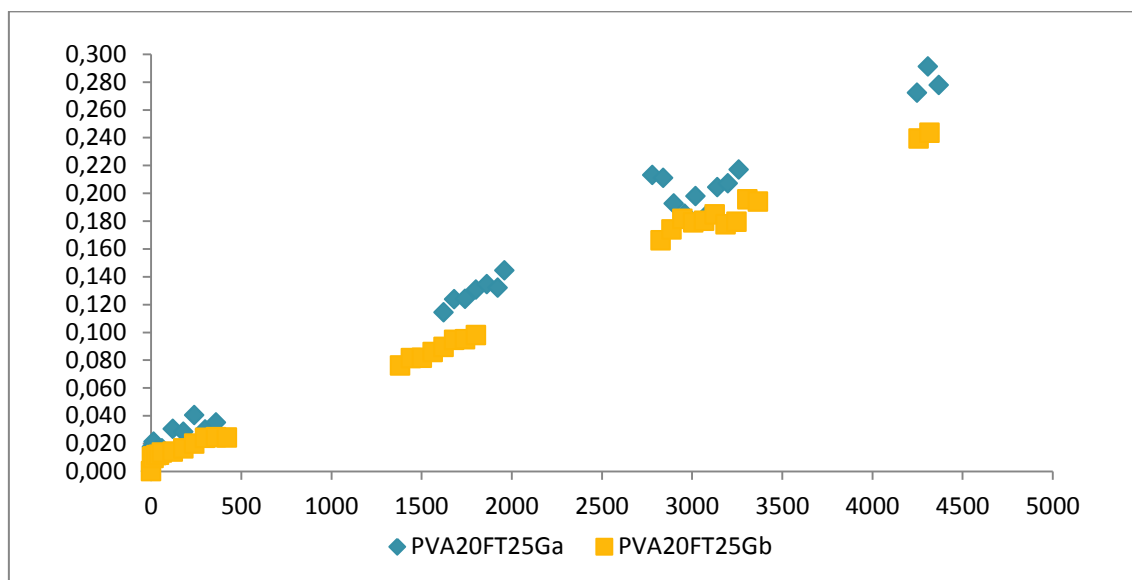


Figura 6.17 - Comparação das curvas cinéticas para PVA20FT25G.

## 6.2. Anexo B – Espectro Ácido succínico

Nesta secção apresenta-se o espectro de Infravermelho para o ácido succínico.

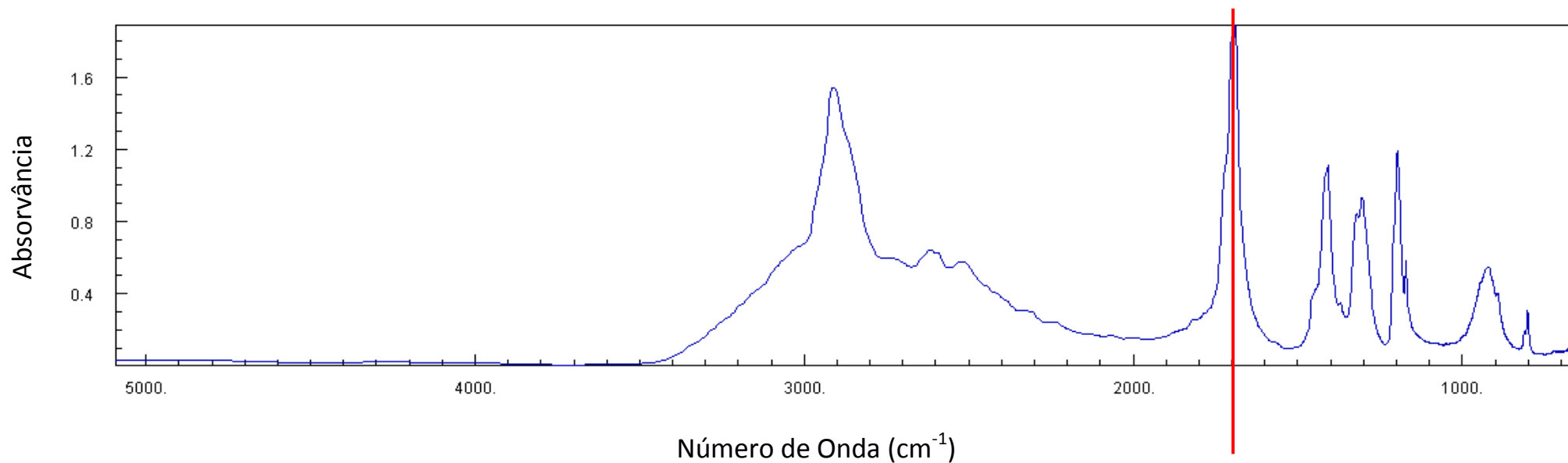


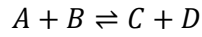
Figura 6.18 - Espectro de FTIR para ácido succínico.

### 6.3. Anexo C – Modelação Cinética

#### Modelação Pseudo-Homogéneo

---

Reacção genérica:



$A \equiv$  Ácido láurico

$B \equiv$  Metanol

$C \equiv$  Laureato de Metilo

$D \equiv$  Água

Lei Cinética:

$$-r_A = k \left( C_{A_m} C_{B_m} - \frac{C_{C_m} C_{D_m}}{K_{e_m}} \right)$$

Balanço molar ao reactor:

$$r_{A_{obs}} Ct = \frac{dN_A}{dt} \Leftrightarrow \frac{1}{Ct} \frac{dN_A}{dt} = r_{A_{obs}} \Leftrightarrow \frac{N_A}{Ct} \frac{dX}{dt} = -r_{A_{obs}}$$

$$N_{A_0} = C_{A_0} V$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Ct}{N_{A_0}} (-r_{A_{obs}}) \Leftrightarrow \frac{dX}{dt} = \frac{W\sigma}{N_{A_0}} (-r_{A_{obs}})$$

$$-r_{A_{obs}} = \frac{-J_{A_{z=\delta}}}{2\delta\rho_m\sigma}$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{Ct}{N_{A_0}} \frac{(-J_{A_{z=\delta}})}{2\delta\rho_m\sigma} \Leftrightarrow dX = \frac{Ct}{N_{A_0}} \frac{(-J_{A_{z=\delta}})}{2\delta\rho_m\sigma} dt \Leftrightarrow dX = \frac{W}{N_{A_0}} \frac{(-J_{A_{z=\delta}})}{2\delta\rho_m} dt$$

$$\frac{dX}{dt} = \frac{W}{N_{A_0}} \frac{(-J_{A_{z=\delta}})}{2\delta\rho_m}$$

Estequiometria:

$$C_{A_m} = C_{A_s}(1 - X_m)$$



$$C_{B_m} = C_{B_s}(\theta_{B_m} - X_m)$$

$$C_{C_m} = C_{C_s}(\theta_{C_m} - X_m)$$

$$C_{D_m} = C_{D_s}(\theta_{D_m} - X_m)$$

Substituindo estas condições na lei cinética:

$$-r_A = k C_{A_s}^2 \left[ (1 - X_m)(\theta_{B_m} - X_m) - \frac{(\theta_{C_m} - X_m)(\theta_{D_m} - X_m)}{K_{em}} \right]$$

Onde:

$$\theta_{B_m} = \frac{C_{B_s}}{C_{A_s}}$$

$$\theta_{C_m} = \frac{C_{C_s}}{C_{A_s}}$$

$$\theta_{D_m} = \frac{C_{D_s}}{C_{A_s}}$$

$$X_m = \frac{C_{A_s} - C_{A_m}}{C_{A_s}} = 1 - \frac{C_{A_m}}{C_{A_s}} = 1 - \psi$$

Constantes de sorção:

$$H_A = \frac{C_{A_s}}{C_{A_l}} \Leftrightarrow C_{A_s} = C_{A_l} H_A$$

$$H_B = \frac{C_{B_s}}{C_{B_l}} \Leftrightarrow C_{B_s} = C_{B_l} H_B$$

$$H_C = \frac{C_{C_s}}{C_{C_l}} \Leftrightarrow C_{C_s} = C_{C_l} H_C$$

$$H_D = \frac{C_{D_s}}{C_{D_l}} \Leftrightarrow C_{D_s} = C_{D_l} H_D$$

Estequiometria:

$$C_{A_l} = C_{A_0}(1 - X)$$

$$C_{B_l} = C_{A_0}(\theta_B - X)$$

$$C_{C_l} = C_{A_0} X$$

$$C_{Dl} = C_{A0}X$$

No equilíbrio no reator:

$$K_{em} = \frac{C_{Csl}C_{Dsl}}{C_{A sl}C_{B sl}} = \frac{H_C H_D}{H_A H_B} \frac{C_{Cle}C_{Dle}}{C_{Ale}C_{Ble}}$$

$$K_e = K_{em} = \frac{H_C H_D}{H_A H_B} K_{eap}$$

$$H_C H_D = \frac{K_e H_A H_B}{K_{eap}}$$

Substituindo na lei cinética:

$$-r_A = kC_{As}^2 \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\}$$

Balço à membrana (pellet)

$$abJ_{A_z|z} - abJ_{A_z|z+dz} + r_A' ab \cdot dz \cdot \sigma \rho_m = 0$$

$$-dJ_{A_z} + r_A' dz \cdot \sigma \rho_m = 0$$

$$\frac{-dJ_{A_z}}{dz} + r_A' \sigma \rho_m = 0$$

Lei de Fick:

$$J_{A_z} = -\mathcal{D}_e \frac{dC_A}{dz}$$

$$\mathcal{D}_e \frac{d^2 C_A}{dz^2} + r_A' \sigma \rho_m = 0$$

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} + \frac{\sigma \rho_m}{\mathcal{D}_e} r_A' = 0$$

Condensando com a lei cinética:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{\sigma \rho_m}{\mathcal{D}_e} kC_{As}^2 \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\} = 0$$

Onde:

$$\psi = \frac{C_A}{C_{A_s}} \Leftrightarrow C_A = C_{A_s} \psi \Leftrightarrow dC_A = C_{A_s} d\psi \Leftrightarrow d^2 C_A = C_{A_s} d^2 \psi$$

$$\lambda = \frac{z}{\delta} \Leftrightarrow z = \delta \lambda \Leftrightarrow dz = \delta d\lambda \Leftrightarrow dz^2 = \delta^2 d\lambda^2$$

Condensando as duas:

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} = \frac{C_{A_s} d^2 \psi}{\delta^2 d\lambda^2}$$

Aplicando na lei cinética condensada:

$$\frac{d^2 \psi}{d\lambda^2} - \delta^2 \frac{\sigma \rho_m}{\mathcal{D}_e} k C_{A_s} \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\} = 0$$

Como:

$$\phi = \delta \sqrt{\frac{k C_{A_0} (1 - X) \sigma \rho_m}{\mathcal{D}_e}}$$

Aplicando na equação anterior:

$$\frac{d^2 \psi}{d\lambda^2} - \phi^2 \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\} = 0$$

$$\frac{d^2 \psi}{d\lambda^2} = \phi^2 \left\{ \psi \left[ \frac{(\theta_B - X)H_B}{(1 - X)H_A} - 1 + \psi \right] - \frac{\left[ \frac{XH_C}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right] \left[ \frac{XH_D}{(1 - X)H_A} + 1 - \psi \right]}{K_e} \right\}$$

## 6.4. Anexo D – Programa MATLAB™ utilizado na modelação cinética em reacções com ácido sulfosuccínico

### Função Objectivo:

```
global X;
global CA0;
global i;
global j;
global sigma;
global delta;
global rom;
%-----
%Constantes do modelo
filename = 'exp.txt';
data = load(filename);
tmed = data(:,1);
Xmed = data(:,2);
tmax = max(tmed);
CA0=0.0319;
V=0.127;
W = 0.8;
rom = 1917;
delta = 0.0011;
sigma = 0.00243;
%Simulação
npontos=200;
t(1)=0;
dt=tmax/npontos;
X(1)=0;
    for i=1:npontos
        t(i+1)=t(i)+dt;
        pellet_bvp;
        X(i+1)=X(i)+W*(-j)*dt/(2*delta*rom*V*CA0);
    end
%-----
figure;
plot(tmed, Xmed, 'ro', t, X, 'r');
axis([0 tmax 0 1]);
xlabel('t');
ylabel('X');
save profile.txt X -ASCII;
```

### Função pellet:

```
function pellet_bvp
global X;
global CA0;
global i;
global j;
global sigma;
global delta;
global rom;
%Valores dos parâmetros do modelo
    k = 4;
    De0 = 2e-10;
    alfa = 25;
```

```

beta = 32.1;
gama = 1.2;
De = De0*exp(alfa*beta*CA0*X(i)/(gama+beta*CA0*X(i)));
Ke = 20;
HA = 2.205;
HB = 0.65;
HC = 1;
HD = 1;
%Valor de tetaB
tetb = 91.58;
%Valor do Módulo de Thiele
fi = delta*(k*sigma*rom*HA*CA0*(1-X(i))/De)^0.5;
%Estimativa inicial, numa grelha inicial de 10 pontos, entre 0 e 1.
solinit = bvpinit(linspace(0,1,10),@mat4init);
%Solução
sol = bvp4c(@mat4ode,@mat4bc,solinit);
%Gráfico da solução numa grelha de 100 pontos entre 0 e 1.
xint = linspace(0, 1);
Sxint = deval(sol, xint);
j = -De*HA*CA0*(1-X(i))*Sxint(2, 100)/delta;
if i==1
figure;
plot(xint, Sxint(1, :));
axis([0 1 0 1]);
xlabel('z');
ylabel('y');
save my_data.txt Sxint -ASCII;
end
%-----
-----
%Nested functions
function dydx = mat4ode(x,y)
% Sistema de equações diferenciais de 1ª ordem
dydx = [ y(2)
         (fi^2)*(y(1)*(((HB*(tetb-X(i)))/(HA*(1-X(i))))-1+y(1))-
         (((HC*X(i)/(HA*(1-X(i))))+1-y(1))*((HD*X(i)/(HA*(1-X(i))))+1-
         y(1))/Ke)) ];
end
%-----
-----
%Condições fronteira
function res = mat4bc(ya,yb)
res = [ya(2)
       yb(1)-1 ];
end
%-----
-
end %memb_bvp
%-----
-
%Função auxiliar -- estimativa inicial
function yinit = mat4init(x)
yinit = [ (x^2)
          2*x ];
end
%-----
-

```

## 6.5. Anexo E – Cálculos Auxiliares

### Anexo E.1 – Determinação constantes de sorção

Tabela 6.1 - Determinação da concentração de metanol na membrana.

Membranas	PVASS05	PVASS10	PVASS15	Unidades
Solvente	Metanol			
PM	32,04	32,04	32,04	g/mol
Swelling	6,013	9,272	26,808	%
m (membrana)	0,21	0,15	0,46	g
V (membrana)	0,0001	0,00008	0,00024	l
m (na membrana)	0,013	0,014	0,123	g
n (na membrana)	3,94E-04	4,34E-04	3,85E-03	mol
[na membrana] M	3,941	5,426	16,037	mol/l

Tabela 6.2 - Determinação da concentração de ácido láurico na membrana.

	Ác. Láurico			Unidades
	PVASS05	PVASS10	PVASS15	
PM		200,32		g/mol
Swelling	3,76	3,03	6,107	%
m (membrana)	0,132	0,133	0,131	g
densidade	2100	1875	1917	g/l
m (na membrana)	4,96E-03	4,03E-03	8,00E-03	
V (na membrana)	6,29E-05	7,09E-05	6,83E-05	l
n (na membrana)	2,48E-05	2,01E-05	3,99E-05	mol
[ na membrana]	0,394	0,284	0,584	mol/l
m ini AL swell		1,07		g
n ini AL swell		0,005341454		mol
n na sol.	5,32E-03	5,32E-03	5,30E-03	mol
V met no swell		0,02		l
[AL na sol. MeOH]	0,266	0,266	0,265	mol/l

Tabela 6.3 - Constantes de sorção para Metanol e ácido láurico.

Membrana	PVASS05		PVASS10		PVASS15	
Solventes	MeOH	AL	MeOH	AL	MeOH	AL
Constantes Sorpção	0,160	1,483	0,220	1,066	0,650	2,205

## Anexo E.2 – Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções

Tabela 6.4 - Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções (parte 1).

Membrana	%Carga de Catalisador	%Reticulação	moles ác.ret.ini (mol)	Membrana pesada (g)	moles ác.ret.fim (mol)	NaOH esperado na solução (mol)	Volume HCl consumido (ml)	Moles HCl consumido (mol)	Moles NaOH (mol)	moles NaOH <sub>s-</sub> m <sup>-</sup> moles NaOH sol.	nº centros ácidos (mol <sub>NaOH</sub> /g <sub>mem</sub> )
Ác.Sulfosuccínico	1		1,82E-04	0,8313	9,46E-05	9,46E-05	- <sup>a</sup>	-	-	-	-
	2		3,63E-04	0,7952	1,80E-04	1,80E-04	0,1	2,00E-06	2,00E-06	1,98E-04	2,38E-04
	3		5,45E-04	0,766	2,61E-04	2,61E-04	0,6	1,20E-05	1,20E-05	1,88E-04	2,36E-04
	4		7,27E-04	0,7532	3,42E-04	3,42E-04	0,1	2,00E-06	2,00E-06	1,98E-04	2,58E-04
	5		9,08E-04	0,735	4,17E-04	4,17E-04	0,1	2,00E-06	2,00E-06	1,98E-04	2,63E-04
	10		1,82E-03	0,7487	8,50E-04	8,50E-04	0,15	3,00E-06	3,00E-06	1,97E-04	2,68E-04
	15		2,73E-03	0,6908	1,18E-03	1,18E-03	0,1	2,00E-06	2,00E-06	1,98E-04	2,64E-04
Ác.Succínico + Ác.Sulfoacético	15	5	5,45E-03	0,7429	2,53E-03	2,53E-03	1,45	2,90E-05	2,90E-05	1,71E-04	2,48E-04
	20	5	7,27E-03	0,866	3,93E-03	3,93E-03	1,5	3,00E-05	3,00E-05	1,70E-04	2,29E-04
	15	5	9,08E-03	0,7507	4,26E-03	4,26E-03	2,1	4,20E-05	4,20E-05	1,58E-04	1,82E-04

Tabela 6.5 - Determinação do número de centros ácidos na membrana utilizada em reacções (parte 2).

Membrana	%Carga de Catalisador	%Reticulação	moles ác.ret.ini (mol)	Membrana pesada (g)	moles ác.ret.fim (mol)	NaOH esperado na solução (mol)	Volume HCl consumido (ml)	Moles HCl consumido (mol)	Moles NaOH (mol)	moles NaOH <sub>s-</sub> m <sup>-</sup> moles NaOH sol.	nº centros ácidos (mol <sub>NaOH</sub> /g <sub>mem</sub> )
Ác.Fosfotungstíco	5	-	2,78E-05	0,7112	1,23E-05	1,23E-05	2,1	4,20E-05	4,20E-05	1,58E-04	2,10E-04
	10	-	5,56E-05	0,6938	2,41E-05	2,41E-05	4,35	8,70E-05	8,70E-05	1,13E-04	1,59E-04
	15	-	8,33E-05	0,8105	4,22E-05	4,22E-05	5	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,44E-04
	20	-	1,11E-04	0,7522	5,22E-05	5,22E-05	5	1,00E-04	1,00E-04	1,00E-04	1,23E-04
Ác.Fosfotungstíco + Glutaraldeído	20	15	1,11E-04	0,7342	5,10E-05	5,10E-05	0,5	1,00E-05	1,00E-05	1,90E-04	2,53E-04
	20	20	1,11E-04	0,7438	5,16E-05	5,16E-05	0,05	1,00E-06	1,00E-06	1,99E-04	2,71E-04
	20	25	1,11E-04	0,7707	5,35E-05	5,35E-05	0,05	1,00E-06	1,00E-06	1,99E-04	2,68E-04

<sup>a</sup> Ocorreu um erro durante a titulação.



### Anexo E.3 – Determinação dos centros ácidos nas membranas frescas

Tabela 6.6 - Determinação de centros ácidos nas membranas frescas.

Membrana	$m_{\text{catalisador na membrana}}$ (g)	$n_{\text{catalisador na membrana}}$ (mol)	$PM_{\text{catalisador}}$ (g/mol)	$n_{\text{NaOH na membrana}}$ (mol)	$n^{\circ}$ centros ácidos ( $\text{mol}_{\text{NaOH}}/\text{g}_{\text{membrana}}$ )
PVASS01	0,051	2,57E-04	198,15	2,57E-04	1,61E-04
PVASS02	0,103	5,20E-04		5,20E-04	3,25E-04
PVASS03	0,154	7,77E-04		7,77E-04	4,86E-04
PVASS04	0,206	1,04E-03		1,04E-03	6,50E-04
PVASS05	0,257	1,30E-03		1,30E-03	8,11E-04
PVASS10	0,514	2,59E-03		2,59E-03	1,62E-03
PVASS15	0,771	3,89E-03	140,12	3,89E-03	2,43E-03
PVA5S15SA	0,76	5,42E-03		5,42E-03	3,39E-03
PVA5S20SA	1,01	7,21E-03		7,21E-03	4,51E-03
PVA5S25SA	1,27	9,06E-03	2880,17	9,06E-03	5,66E-03
PVAFT05	0,008	2,78E-06		2,78E-06	1,74E-06
PVAFT10	0,16	5,56E-05		5,56E-05	3,47E-05
PVAFT15	0,24	8,33E-05		8,33E-05	5,21E-05
PVAFT20	0,32	1,11E-04		1,11E-04	6,94E-05
PVA20FT15G	0,32	1,11E-04		1,11E-04	6,94E-05
PVA20FT20G	0,32	1,11E-04	2880,17	1,11E-04	6,94E-05
PVA20FT25G	0,32	1,11E-04		1,11E-04	6,94E-05